

DE3539385

Publication Title:

Process for preparing water-soluble polymer gel particles

Abstract:

Abstract not available for DE3539385

Abstract of corresponding document: US4690788

A novel process for preparing particles of polymer gel prepared by polymerizing an aqueous solution of water-soluble vinyl monomers which comprises breaking the polymer gel into particles with a breaker device wherein the gel is cut into strips by a pair of rollers having a plurality of annular projections or grooves on their surfaces, the rollers rotating in an opposite direction to each other to engage each other and cut off the gel fed between the rollers, and the strips are then cut into particles by a combination of a fixed cutting blade and a rotating cutting blade. The obtained gel particles are further pulverized into fine round or particles spherical in a vertical type cutter comprising at least one vertically fixed cutting blade and a rotary cutting blade arranged rotatably and vertically, a clearance being provided between an edge of the rotary cutting blade and an edge of the fixed blade.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3539385 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
B29B 11/02
C 08 F 20/02
C 08 F 2/10

⑳ Aktenzeichen: P 35 39 385.8
㉑ Anmeldetag: 6. 11. 85
㉒ Offenlegungstag: 15. 5. 86

Behördeneigentum

DE 3539385 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
06.11.84 JP 233560/84 06.11.84 JP 233561/84
13.11.84 JP 239229/84

⑦① Anmelder:
Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

⑦④ Vertreter:
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,
Shusaku, Kyoto, JP; Kawamori, Yoshihiro, Joyo,
Kyoto, JP; Saito, Takao, Nagaokakyo, Kyoto, JP;
Nishiyama, Tadashi; Adachi, Yoshitugu, Kyoto, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polymerteilchen

Verfahren zur Herstellung von Teilchen aus einem Polymergel, das durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung von wasserlöslichen Vinylmonomeren hergestellt worden ist, das umfaßt das Aufbrechen des Polymergels in Teilchen mittels einer Brechvorrichtung, in der das Gel zu Streifen geschnitten wird mittels eines Walzenpaares mit einer Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen oder Rillen auf ihren Oberflächen, die sich unter Eingriff ihrer Oberflächen ineinander in entgegengesetzter Richtung drehen, so daß sie das zwischen die Walzen eingeführte Gel abschneiden, und in dem die Streifen dann zu Teilchen zerschnitten werden durch eine Kombination aus einer fixierten Schneideklinge und einer sich drehenden Schneideklinge. Die erhaltenen Gelteilchen können zu feinen Teilchen weiter pulverisiert werden mittels einer vertikalen Schneidevorrichtung, die mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge und eine drehbar und vertikal angebrachte rotierende Schneideklinge mit einem Zwischenraum zwischen ihrer Schneide und der Schneide der fixierten Klinge aufweist.

DE 3539385 A1

3539385

1 T 55 223

Anmelder: DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.

55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

1. Verfahren zur Herstellung von Polymergelteilchen
aus einem wäßrigen Polymergel, das durch Polymerisieren
einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonome-
ren hergestellt wurde, dadurch g e k e n n z e i c h -
15 n e t , daß das Polymergel so in eine ein paar Walzen
aufweisende Walzenschneideeinrichtung eingeführt wird,
daß das Polymergel von dem Walzenpaar erfaßt wird, die
eine Vielzahl von Vorsprüngen (Erhebungen) oder Rillen
(Ausnehmungen) in vorgegebenen Intervallen auf ihren
20 Oberflächen aufweisen und sich in entgegengesetzter Rich-
tung zueinander so drehen, daß sie ineinander eingrei-
fen, wodurch das Polymergel in Streifen geschnitten wird,
und daß die Streifen in Stücke geschnitten werden durch
eine Kombination aus einer fixierten Schneideklinge und
25 einer sich drehenden Schneideeinrichtung, wobei die
fixierte Schneideklinge sich in axialer Richtung der
Walzenschneidevorrichtung über mindestens die volle Länge
der Walzenschneidevorrichtung erstreckt und die sich
drehende Schneideeinrichtung einen drehbaren zylindri-
30 schen Körper aufweist, der auf seinem Umfang mit min-
destens einer sich in axialer Richtung erstreckenden
Schneideklinge versehen ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
35 daß die Polymerisation auf einem sich bewegenden Träger
durchgeführt wird und daß das gebildete Polymergel
kontinuierlich in die Walzenschneidevorrichtung einge-

1 führt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation durch Bestrahlung der
5 wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren mit ultravioletter Strahlung durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Zerschneiden in Streifen und
10 das Zerschneiden zu Stücken durchgeführt werden, während kalte Luft mit einer Temperatur von nicht mehr als 25°C eingeleitet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polymergelstücke
15 weiter getrocknet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Polymergelstücke zu
20 feinen Teilchen weiter pulverisiert werden mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, die umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine in dem Gehäuse in vertikaler Richtung angeordnete vertikal fixierte Schneideklinge, mindestens eine drehbar und vertikal in dem Gehäuse vorge-
25 sehene drehbare Schneideklinge, die so angeordnet ist, daß der Spielraum zwischen der Schneide der drehbaren Schneideklinge und der Schneide der fixierten Schneideklinge minimal ist, wobei die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ einen Aufenthaltsraum aufweist, in dem
30 die zu pulverisierenden Polymergelstücke verbleiben, wobei die Verweildauer der Polymergelstücke in dem Aufenthaltsraum mindestens 3 min beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke kubische Stücke mit einer Größe
35 von 3 bis 20 mm sind, die durch kontinuierliches Zerschneiden eines Polymergels erhalten wurden, das herge-

- 1 stellt wurde durch Polymerisation einer wäßrigen Lösung
eines wasserlöslichen Vinylmonomeren in Form einer dün-
nen Schicht auf einem sich bewegenden Träger, und daß sie
mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zu
5 Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von
0,3 bis 3 mm pulverisiert werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß die Polymerisation durch Bestrahlung der dünnen
10 Schicht der wäßrigen Lösung mit ultravioletter Strahlung
durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke kontinuierlich
15 pulverisiert werden, während kalte Luft mit einer Tempera-
tur von nicht mehr als 25°C durch die Schneidevorrichtung
vom vertikalen Typ geleitet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch
20 gekennzeichnet, daß die erhaltenen feinen Teilchen weiter
getrocknet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch
gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke kubische Stücke
25 mit einer Größe von 3 bis 20 mm sind, die durch Zerschnei-
den eines Acrylamidpolymergels erhalten wurden, das her-
gestellt wurde durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung
eines Monomeren der Acrylamid-Reihe, und daß die Pulveri-
sierung mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen
30 Typ zu feinen Teilchen durchgeführt wird, indem man die
Stücke aus einem Acrylamidpolymergel zusammen mit minde-
stens einem Vertreter einführt, der ausgewählt wird aus
der Gruppe, die besteht aus einer alkalischen Substanz
und einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder einer
35 Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,

1 daß die erhaltenen feinen Teilchen weiter getrocknet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet,
5 daß die Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder die Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, ein Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Sulfit, einem Hydrogensulfit, einer Mercapto-enthaltenden Verbindung und einer Amino-enthaltenden
10 Verbindung.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren einen Polyoxyalkylen-distyrolierten-
15 Phenyläther enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymergel mit einem Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther bedeckt wird.
20

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke mit einem Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther bedeckt werden.

25 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren einen Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther enthält und daß die Polymerisation durchgeführt wird durch kontinuierliche Einführung der
30 wäßrigen Lösung in Form einer Schicht auf einen sich bewegenden Träger, der auf seiner Oberfläche mit einer Schicht aus einem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren versehen ist und daß das gebildete Polymergel kontinuierlich von dem sich bewegenden Träger abgezogen wird.

35 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das von dem sich bewegenden Träger abgezogene Polymergel mit einem Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther

1 bedeckt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymergelstücke Acryl-
amidpolymergelstücke mit einer Größe von 3 bis 20 mm
sind und in die vertikale Schneidevorrichtung eingeführt
werden zusammen mit einer alkalischen Substanz oder einer
Mischung aus einer alkalischen Substanz und einer Verbin-
dung, die aktiven Wasserstoff aufweist oder aktiven Was-
serstoff bilden kann, und daß die erhaltenen feinen
Teilchen, die eine Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm haben,
mittels eines Schaufelrührers gemischt werden, um da-
durch eine partielle Hydrolyse des Acrylamidpolymeren
zu bewirken, wobei der Schaufelrührer eine Innenwand,
die mit einem Film aus einem Fluor enthaltenden Copolymeren
bedeckt ist, und Schaufeln, deren Befestigungswinkel an
der Welle variabel ist, aufweist.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
daß die feinen Teilchen aus einem partiell hydrolysierten
Acrylamidpolymeren, die aus dem Schaufelrührer herausge-
nommen worden sind, durch Heißluft getrocknet werden.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekenn-
zeichnet, daß der Film aus einem Fluor enthaltenden Copoly-
meren auf seiner rückwärtigen Oberfläche mit einer Schicht
aus einem Licht reflektierenden Metall versehen ist und
daß das Mischen der feinen Teilchen mittels des Schaufel-
rührers unter Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen
durchgeführt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, da-
durch gekennzeichnet, daß die feinen Teilchen zusammen mit
einer alkalischen Substanz oder einer Mischung aus einer
alkalischen Substanz und einer Verbindung, die aktiven
Wasserstoff aufweist oder aktiven Wasserstoff bilden
kann, in den Schaufelrührer eingeführt werden.

1 T 55 223

Anmelder: DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.
55, Nishishichijo Higashikubo-cho, Shimogyo-ku
Kyoto-shi, Kyoto-fu/Japan

5

10 Verfahren zur Herstellung von Polymer-
gelteilchen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
15 Polymergelteilchen, insbesondere pulverisierten Gelen von
wasserlöslichen Vinylpolymeren, sie betrifft speziell
ein Verfahren zur Herstellung von teilchenförmigen wasser-
löslichen Vinylpolymeren ohne Verschlechterung der Quali-
tät der Polymeren und ohne Herabsetzung des Molekularge-
20 wichtes und unter Verringerung des Klebens der Polymerteil-
chen aneinander.

Wasserlösliche Acrylpolymeren, insbesondere Acrylamidhomo-
polymere, Copolymeren aus einem größeren Anteil Acrylamid
25 und anderen copolymerisierbaren Monomeren oder Alkali-
hydrolyse-Produkte dieser Acrylamidhomopolymeren und
-copolymeren werden in großem Umfange als Klebemittel,
Viskositätsbuilder, Bodenverbesserer, Abwasserbehandlungs-
mittel, Agentien zur Gewinnung bzw. Abtrennung von Rohöl
30 und dgl. verwendet. Diese wasserlöslichen Acrylamidpoly-
meren wurden bisher hergestellt durch Polymerisation
in Masse, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisa-
tion oder Lösungspolymerisation. Im allgemeinen wurde
hauptsächlich die Polymerisation von wässrigen Lösungen
35 von Monomeren angewendet, da Polymere mit einem hohen
Molekulargewicht erhalten werden.

- 1 Zur Herstellung von Polymeren mit einem sehr hohen Molekulargewicht und darüber hinaus mit einer guten Wasserlöslichkeit mittels der wäßrigen Lösungspolymerisationsmethode, muß eine Vernetzungsreaktion in der Polymerisationsstufe
- 5 soweit wie möglich verhindert werden. In dieser Hinsicht ist es erwünscht, die Herstellung der Polymeren unter verhältnismäßig milden Bedingungen durchzuführen, beispielsweise durch Polymerisation bei einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration eines Monomeren.
- 10
- In den letzten Jahren sind vom wirtschaftlichen Standpunkt aus betrachtet, beispielsweise im Hinblick auf die Transportkosten und die Lagerkosten, wasserlösliche Polymere mehr in Form eines Pulvers als in Form einer wäßrigen Lösung gefragt. Die Polymerisation in wäßriger Lösung bei
- 15 einer niedrigen Monomerkonzentration hat den Nachteil, daß die erhaltenen Polymeren getrocknet werden müssen, um eine große Menge Wasser beim Pulvern zu verdampfen, was zu einer Erhöhung der Energiekosten für die Pulverisierung führt.
- 20

- In der Regel werden auch partiell hydrolysierte Acrylamidpolymere hergestellt durch partielles Hydrolysieren von Acrylamidpolymergelen unter Verwendung von alkalischen
- 25 Materialien oder dgl. Auch in diesem Falle ist die Verwendung von Polymergelen mit einer verhältnismäßig niedrigen Konzentration an Polymeren erwünscht, da dafür gesorgt werden muß, daß das alkalische Material in das Innere der Gele eindringt, um so die partielle Hydrolyse gleichmäßig
- 30 zu bewirken. Andererseits hat die Verwendung der Polymergele mit einer niedrigen Konzentration den Nachteil, daß die Energiekosten für die Verdampfung von Wasser zunehmen und daß die Polymergelteilchen aneinander haften unter Bildung von Agglomeraten und daß die Agglomeration den
- 35 Trocknungswirkungsgrad in der Stufe der Trocknung der Teilchen merklich herabsetzt.

- 1 Um die obengenannten Mängel zu eliminieren, wurden Ver-
suche mit einem Verfahren zur Durchführung der Polymeri-
sation bei einer möglichst hohen Monomerkonzentration
durchgeführt und es wurden Versuche zur Verringerung
5 der Energiekosten in der Stufe der Pulverisierung durchge-
führt.

Vinylmonomere, wie z.B. Acrylamid und Acrylsäure, haben
eine ausgeprägte Neigung zur Vernetzung unter Bildung
10 einer dreidimensionalen Struktur. Daher mußte in der
Praxis, um das Auftreten einer Vernetzung zu verhindern,
die Polymerisation unvermeidlich unter milden Bedingungen,
insbesondere bei einer verhältnismäßig niedrigen Monomer-
konzentration, beispielsweise bei einer Konzentration von
15 höchstens 20 bis 30 Gew.-% für anionische oder nicht-ioni-
sche Monomere, durchgeführt werden.

Die Polymerisationsprodukte, die erhalten werden, wenn man
eine wäßrige Monomerlösung, die Acrylamid allein oder
20 hauptsächlich Acrylamid in einer niedrigen Konzentration,
wie oben erwähnt, enthält, polymerisiert, liegen vor in
Form eines harten oder elastischen Gels ohne Fließfähigkeit.
Wenn nun Wasser aus dem erhaltenen massiven oder folien-
artigen Polymergel ohne mechanisches Zerbrechen desselben
25 zu Stücken entfernt wird, muß das Gel für einen sehr lan-
gen Zeitraum bei hohen Temperaturen stehengelassen werden.
Die Folge davon ist, daß das Molekulargewicht abnimmt und
eine Vernetzung auftritt beim Erhitzen zum Trocknen,
wodurch der Handelswert der Produkte deutlich sinkt. Es
30 wurde daher allgemein ein Verfahren angewendet, bei dem
nach dem groben Pulverisieren des massiven oder folien-
artigen Polymergels zu groben Teilchen mittels irgend-
welcher mechanischer Vorrichtungen das Wasser durch Wärme-
trocknen aus den Teilchen entfernt wird. Bei einem allge-
35 mein angewendeten Trocknungsverfahren wird ein durch Poly-
merisation erhaltenes Polymergel mittels eines Extruders,
wie z.B. eines Fleischwolfes, in eine strangartige Form

1 gebracht und dann durch Erhitzen getrocknet. Die Verwen-
dung des Extruders ist jedoch nicht immer zufriedenstel-
lend, insbesondere dann, wenn das Polymere sehr hart ist,
weil die Reibung an der Wandoberfläche des Extruders groß
5 ist, so daß nicht nur der Maschinenwirkungsgrad abnimmt,
sondern auch das Polymergel selbst abgebaut (verschlech-
tert) wird als Folge der Reibungswärme oder als Folge
mechanischer Kräfte, was zu einer Herabsetzung des Moleku-
largewichtes als Folge einer Molekülspaltung führt.

10

Um den Reibungswiderstand der Vorrichtungen herabzuset-
zen, wurde bereits vorgeschlagen, ein Schmiermittel, wie
z.B. Polyethylenglykol oder nicht-ionische oberflächenak-
tive Agentien, beim Extrudieren des Polymergels zu ver-
15 wenden. Zur Erzielung eines zufriedenstellenden Effektes
muß jedoch eine große Menge Schmiermittel verwendet werden
und dies bringt unerwünschte Ergebnisse mit sich, wie z.B.
eine Verringerung der Reinheit, eine Zunahme der Schmierig-
keit des Polymerpulvers und eine Verringerung der freien
20 Fließfähigkeit des Polymerpulvers.

Aus diesen Gründen war es erforderlich, ein Verfahren zur
Pulverisierung von Polymergelen zu entwickeln, bei dem
ein Abbau bzw. Verschlechterung als Folge von Reibungs-
25 wärme und mechanischen Kräften und eine Herabsetzung des
Molekulargewichtes nicht auftreten.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, die obengenannten
Probleme, wie z.B. den Abbau bzw. die Beeinträchtigung
30 der Polymergele, hervorgerufen durch Reibungswärme und
mechanische Kräfte, beim Zerknischen oder Pulverisieren
der Gele, und die Verringerung der Reinheit und des
Fließvermögens (der Rieselfähigkeit) der Polymeren und
die Zunahme der Schmierigkeit des Pulvers, die auftreten,
35 wenn ein Schmiermittel beim Pulverisieren der Gele ver-
wendet wird, zu lösen.

- 1 Ziel der Erfindung war es ferner, ein Verfahren zur
leichten Pulverisierung von wäßrigen Gelen von wasserlös-
lichen Vinylpolymeren ohne Abbau bzw. Verschlechterung
der Polymeren und ohne Verringerung des Molekulargewich-
5 tes zu schaffen. Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht
darin, ein Verfahren zur Herstellung von feinteiligen
Gelen von wasserlöslichen Vinylpolymeren zu schaffen,
die nicht aneinander und an einer Apparatur haften, die
leicht getrocknet werden können unter Bildung von trok-
10 kenen Pulvern, ohne daß eine unerwünschte Vernetzung
der Polymeren auftritt.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfin-
dung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

- 15 Gemäß einem der Hauptaspekte betrifft die vorliegende
Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymergel-
teilchen aus einem wäßrigen Polymergel, das durch Polymeri-
sieren einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinyl-
20 monomeren hergestellt worden ist, das dadurch gekennzeich-
net ist, daß das Polymergel in eine Walzenschneidevorrich-
tung, die ein Paar Walzen aufweist, so eingeführt wird,
daß das Polymergel von dem Walzenpaar ergriffen wird, das
eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen (Erhebungen)
25 oder Rillen (Ausnehmungen) in vorgegebenen Abständen auf
ihren Oberflächen aufweisen und sich entgegengesetzt zu-
einander drehen, wobei sie ineinander eingreifen (mitein-
ander in Kontakt kommen), um dadurch das Polymergel in
Streifen zu schneiden, und daß die Streifen zu Stücken
30 zerschnitten werden mittels einer Kombination aus einer
fixierten Klinge und einer sich drehenden Schneideein-
richtung, wobei die fixierte Schneideklinge sich in axialer
Richtung der Walzenschneidevorrichtung über mindestens
die volle Länge der Walzenschneidevorrichtung erstreckt
35 und die sich drehende Schneideeinrichtung einen drehbaren
zylindrischen Körper aufweist, der auf seinem Umfang mit
mindestens einer sich in axialer Richtung erstreckenden

- 1 Schneideklinge versehen ist.

- Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung werden die dabei erhaltenen Polymergelstücke weiter
- 5 pulverisiert zu Teilchen mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, die umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge, die in dem Gehäuse in einer vertikalen Richtung angeordnet ist, eine sich drehende Schneideklinge, die drehbar und vertikal
- 10 in dem Gehäuse vorgesehen und so angeordnet ist, daß der Spielraum zwischen ihr und der fixierten Klinge minimal gehalten wird, und ein Sieb, das so angeordnet ist, daß es mit der Innenwand des Gehäuses eine Schneidekammer bildet, durch welches die pulverisierten Gelteilchen ent-
- 15 nommen werden.

Die Erfindung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

- 20 Fig. 1 eine Frontansicht einer Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Brechvorrichtung, die eine Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ umfaßt;
- 25 Fig. 2 eine Schnittansicht entlang der Linie I-I der Fig. 1;
- Fig. 3 eine ebene Draufsicht auf die in Fig. 1 dargestellte Brechvorrichtung;
- 30 Fig. 4 eine Ansicht, die den Eingriffsabschnitt der in Fig. 1 dargestellten Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ erläutert;
- 35 Fig. 5 eine partiell vergrößerte Ansicht des in Fig. 4 dargestellten Eingriffabschnittes;

- 1 Fig. 6 eine horizontale schematische Schnittansicht, die eine Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zeigt;
- 5 Fig. 7 eine Schnittansicht entlang der Linie II-II der Fig. 6;
- 10 Fig. 8 eine Schnittansicht entlang der Linie III-III der Fig. 6;
- Fig. 9 eine schematische perspektivische Ansicht eines Gitters, wie es in Fig. 6 dargestellt ist;
- 15 Fig. 10 eine erläuternde partielle Ansicht einer Ausführungsform eines erfindungsgemäß verwendeten Schaufelrührers; und
- 20 Fig. 11 eine Schnittansicht entlang der Linie IV-IV der Fig. 10.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist anwendbar auf Polymere von wasserlöslichen Vinylmonomeren, wie z.B. auf wasserlösliche Acrylamidpolymere, wie z.B. Copolymere, die zu mindestens 5 Gew.-%, insbesondere zu mindestens 30 Gew.-%, aus Acrylamid und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, Homopolymeren von Acrylsäure, Methacrylsäure oder ihren Salzen, wie z.B. Alkalimetallsalzen, wasserlöslichen kationischen Acrylpolymeren und anderen wasserlöslichen Vinylpolymeren bestehen. Zu den Acrylamidpolymeren gehören beispielsweise ein Homopolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten, wie z.B. einem Dialkylacrylamid und Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure, ein Copolymeres dieser Monomeren und ein Copolymeres von Acrylamid, Methacrylamid oder ihren Derivaten mit anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren.

- 1 Repräsentative Beispiele für das erfindungsgemäß verwendete wasserlösliche Vinylmonomere sind Acrylamid, Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure oder ihre
- 5 Salze, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure oder ihre Salze, Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate, die Metallsalze, quaternären Salze und Salze mit Säuren der Dialkylaminoalkylacrylate und -methacrylate,
- 10 Dialkylaminoalkylacrylamide, die quaternären Salze und Salze mit Säuren der Dialkylaminoalkylacrylamide, Diallylaminverbindungen, wie z.B. Salze mit Säuren von Diallylamin und Diallyldialkylammoniumsalze und dgl., die verwendbaren wasserlöslichen Vinylmonomeren sind darauf jedoch
- 15 nicht beschränkt. Die wasserlöslichen Vinylmonomeren können allein oder in Form einer Mischung davon verwendet werden. Außerdem können die wasserlöslichen Vinylmonomeren zusammen mit im wesentlichen wasserunlöslichen Monomeren verwendet werden, so lange die gebildeten Polymeren in
- 20 Wasser löslich sind, wie z.B. hydrophobe Vinylmonomere, wie Acrylnitril, Acryl- oder Methacrylsäureester, Vinylacetat und Styrol.

- Die Polymerisation der wasserlöslichen Vinylmonomeren
- 25 kann nach üblichen Verfahren ohne irgendwelche Beschränkung erfolgen, beispielsweise unter Anwendung eines thermischen Polymerisationsverfahrens, in dem bekannte radikalische Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Persulfate oder Azoinitiatoren, verwendet werden, eines Redoxpolymerisationsverfahrens, in dem bekannte Redoxinitiatoren,
- 30 wie z.B. Persulfat/Amin- oder Persulfat/Sulfit-Initiatoren verwendet werden, eines Photopolymerisationsverfahrens, in dem photoaktivierbare Initiatoren, wie z.B. Benzoin oder ein Benzoinalkyläther, verwendet werden, und eines
- 35 Strahlungspolymerisationsverfahrens. Im allgemeinen wird eine wäßrige Lösung der Monomeren nach diesen bekannten Verfahren polymerisiert, mindestens bis die Reaktionsmi-

1 schung ihre freie Fließfähigkeit verliert.

Die Photopolymerisation durch Bestrahlung mit Lichtstrahlen, wie z.B. ultravioletten Strahlen, insbesondere die Photopolymerisation, die durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen durchgeführt wird, die auf eine wäßrige Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht angewendet wird, ist vorteilhaft. Da die Induktionsperiode bis zur Initiierung der Polymerisation sehr kurz ist und
10 darüber hinaus die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr hoch ist, verglichen mit anderen Polymerisationsverfahren, ist die für die Polymerisation erforderliche Zeit kurz und es ist möglich, die Polymerisationsapparatur kompakt zu gestalten. Die Photopolymerisation eignet sich auch
15 für die Polymerisation einer wäßrigen Monomerlösung mit einer hohen Konzentration. Wenn die Photopolymerisation angewendet wird, ist es ferner möglich, eine kontinuierliche Polymerisation durchzuführen durch kontinuierliche Zuführung einer wäßrigen Lösung, die ein Monomeres enthält,
20 und eines Photoinitiators auf einen sich bewegenden Träger, beispielsweise ein endloses Band, in Form einer dünnen Schicht, Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen der dünnen Schicht, um das Monomere zu polymerisieren, und durch kontinuierliches Abziehen der gebildeten Polymer-
25 schicht. In diesem Falle können das Brechen und Pulverisieren des erhaltenen folienartigen Polymergels kontinuierlich durchgeführt werden.

Vom Standpunkt der Produktivität aus betrachtet ist es
30 bevorzugt, daß die Konzentration des erhaltenen wäßrigen Polymergels so hoch wie möglich ist. Dies ist auch insofern bevorzugt, als die Klebrigkeit des Gels herabgesetzt wird und dadurch beim Brechen oder Pulverisieren des Gels zu Teilchen verhindert wird, daß die Teilchen
35 aneinander kleben. Im allgemeinen betragen die Konzentrationen des Polymers in dem Gel 20 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 45 Gew.-%, für nicht-ionische Polymere

- 1 und anionische Polymere, wie z.B. Polyacrylamid und ein Copolymeres von Acrylamid und Acrylsäure, und 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-%, für kationische Polymere, wie z.B. ein Copolymeres von Acrylamid und einem
- 5 Dialkylaminoalkylacrylat oder dem Säuresalz oder quaternären Salz davon.

Erfindungsgemäß wird das Polymergel mittels einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, wie nachstehend näher be-

10 schieben, in Streifen geschnitten. Vorzugsweise liegt das durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Vinylmonomeren erhaltene Polymergel in Form einer dünnen Schicht mit einer Dicke von 2 bis 30 mm, vorzugsweise von 5 bis 15 mm vor, so daß das Polymergel

15 von einem Paar Walzenschneidevorrichtungen, die sich in unterschiedlichen Richtungen gegeneinander unter Eingriff ineinander drehen, glatt ergriffen werden kann. Ein solches folienartiges Polymergel wird erhalten, wenn die wäßrige Monomerlösung in einem schalenartigen oder trogartigen

20 Gefäß oder auf einer Platte oder auf einem sich bewegenden Träger, wie z.B. einem Band, polymerisiert wird. Die Polymerisation auf einem sich bewegenden Band ist bevorzugt, da die dabei erhaltene Polymergelfolie kontinuierlich der Schneidevorrichtung zugeführt werden kann und das

25 Brechen und Pulverisieren des Polymergels kontinuierlich durchgeführt werden können.

Im allgemeinen sind wasserlösliche Polymere klebrig und haften an der Wand eines Polymerisationsgefäßes oder an

30 einem sich bewegenden Träger. Vom Standpunkt der Verarbeitbarkeit aus betrachtet ist es erwünscht, daß das gebildete Polymergel sich von dem Gefäß oder dem Träger leicht abziehen läßt. Um die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels zu verbessern, können erfindungsgemäß bekannte

35 Verfahren angewendet werden, beispielsweise die Aufbringung eines Trennmittels in Form einer Schicht auf die Wand eines Polymerisationsgefäßes und die Verwendung eines Polymerisationsgefäßes, dessen Innenwand aus einem polier-

1 ten rostfreien Stahl besteht oder mit einem Kunstharz,
wie z.B. Polytetrafluorethylen oder Polytrifluorethylen,
überzogen ist.

5 Die Herabsetzung der Klebrigkeit des Polymergels selbst
ist ebenfalls erwünscht zur Verhinderung des Aneinander-
klebens der pulverisierten Gelteilchen zusätzlich zur
Verbesserung der Abziehbarkeit. Die Polymerisation kann
in Gegenwart von Agentien zur Verhinderung des Klebens
10 unter Anwendung bekannter Verfahren durchgeführt werden.
Die bekannten Verfahren sind jedoch nicht immer zufrieden-
stellend, weil die bekannten Agentien zur Verhinderung
des Klebens eine Kettenübertragungsreaktion auslösen kön-
nen, wodurch das Molekulargewicht des gebildeten Polymeren
15 herabgesetzt wird.

Es wurde nun gefunden, daß ein Addukt aus einem Alkylenoxid
an distyroliertes Phenol (ein Polyoxyalkylen-distyrolierter
Phenyläther) wirksam ist in bezug auf die Herabsetzung
20 der Klebrigkeit von Polymergelen, und daß dann, wenn der
Polyoxyalkylen-distyrolierte-Phenyläther einer wäßrigen
Lösung von wasserlöslichen Vinylmonomeren, die polymeri-
siert werden sollen, zugesetzt wird oder wenn das gebildete
Polymergel mit dem Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther
25 überzogen (bedeckt) wird, die Abziehbarkeit des Polymer-
gels von dem Gefäß oder von dem Träger verbessert wird,
ohne daß das Molekulargewicht herabgesetzt wird, und daß
verhindert wird, daß die Gelteilchen aneinander haften
beim Pulverisieren des Gels oder beim Trocknen der Gel-
30 teilchen, so daß das Brechen des Gels und das Pulverisie-
ren und Trocknen der Gelteilchen leicht und wirksam durch-
geführt werden können. Wenn die Polymerisation einer wäß-
rigen Monomerlösung in Form einer dünnen Schicht auf einem
sich bewegenden Träger durchgeführt wird, der auf seiner
35 Oberfläche mit einem Film aus einem Tetrafluorethylen/-
Ethylen-Copolymeren versehen ist, beispielsweise durch
Aufbringen des Copolymeren in Form einer Schicht oder durch

- 1 Befestigen des Copolymerfilms mit einem Klebstoff, kann auch die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels von dem Träger weiter verbessert werden.
- 5 Der erfindungsgemäß verwendete Polyoxyalkylen-distyrolierte-Phenyläther ist eine Art von nicht-ionischen oberflächenaktiven Agentien, er ist jedoch in bezug auf die chemische Struktur und den die Klebrigkeit herabsetzenden Effekt verschieden von nicht-ionischen oberflächenaktiven
- 10 Agentien, wie sie üblicherweise als Agens zur Verhinderung des Klebens verwendet werden, wie z.B. ein Polyoxyalkylenalkylphenyläther, wie Polyoxyalkylenoctylphenyl-, -nonylphenyl- oder -dodecylphenyläther, ein Polyalkylenglykolfettsäureester, wie z.B. Polyalkylenglykolölsäure- oder
- 15 -stearinsäureester, eine Polyethylenglykolsorbitanfettsäure und ein Polyoxyalkylenalkyläther, wie z.B. Polyoxyalkylenoleyl- oder -lauryläther.

Wenn es erwünscht ist, zu verhindern, daß das Polymergel

20 an dem Gefäß oder aneinander haftet, und wenn es erwünscht ist, den Trocknungswirkungsgrad zu erhöhen, ist es bevorzugt, daß die Konzentration der Monomeren so hoch wie möglich ist, mindestens 20 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise wird die Konzentration der Monomeren ausgewählt aus 25

25 bis 70 Gew.-% entsprechend der Art der Monomeren. Wenn die Monomerlösung weniger als 20 gew.-%ig ist, ist das erhaltene Polymergel selbst sehr weich und es ist schwierig, das Gel zu brechen und zu Teilchen zu pulverisieren, selbst wenn der Polyoxyalkylen-distyrolierte-Phenyläther

30 verwendet wird. Die Monomerkonzentration sollte auch höchstens 80 Gew.-% betragen, da die Wasserlöslichkeit des Polymeren deutlich abnimmt und der Handelswert verloren geht.

- 35 Beispiele für den Polyoxyalkylen-distyrolierten-Phenyläther, sind Addukte von einer oder mehr Arten von Alkylenoxiden, wie z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, an

1 distyrolisiertes Phenol.

Der Effekt in bezug auf die Verhinderung des Klebens steht in enger Beziehung zu der Anzahl der Mole des an das distyrolisierte Phenol addierten Alkylenoxids. Wenn der HLB-Wert des Alkylenoxidaddukts 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 15, beträgt, können die gewünschten Ziele erreicht werden.

- 10 Der Polyoxyalkylen-distyrolisierte-Phenyläther wird in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Polymergels, verwendet. Die Verwendung von übermäßig großen Mengen sollte vermieden werden, weil die Oberfläche der Polymergelteilchen schleimig wird und die Fließfähigkeit des trockenen Pulvers herabgesetzt wird.

Der Polyoxyalkylen-distyrolisierte-Phenyläther kann einer wäßrigen Lösung von Monomeren, die polymerisiert werden sollen, zugesetzt werden, wodurch die Abziehbarkeit des gebildeten Polymergels von einem Polymerisationsgefäß verbessert wird. Wenn sich das gebildete Polymergel leicht von dem Gefäß abziehen läßt, es jedoch erwünscht ist, die Klebrigkeit herabzusetzen, um zu verhindern, daß die Gelteilchen beim Brechen oder Pulverisieren des Gels oder beim Trocknen der Gelteilchen agglomerieren, kann die Agglomeration verhindert werden durch Überziehen der Oberfläche des Polymergels mit dem Polyoxyalkylen-distyrolisierten-Phenyläther vor dem Brechen des Gels oder durch Überziehen der Oberfläche der Polymergelteilchen damit vor dem Trocknen der Teilchen. Natürlich kann die Polymerisation in Gegenwart des Polyoxyalkylen-distyrolisierten-Phenyläthers durchgeführt werden und die Oberflächen des erhaltenen Polymergels und/oder der Gelteilchen können mit dem Polyoxyalkylen-distyrolisierten-Phenyläther weiter überzogen werden. Die Verwendung eines sich bewegenden Trägers, dessen Oberfläche mit einem Film aus einem

- 1 Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren versehen ist, bei
der Polymerisation ist insofern vorteilhaft, als das
Abziehen des Polymergels von dem Träger leichter durchge-
führt werden kann und es ferner möglich ist, die Polymeri-
5 sation, das Brechen des gebildeten Gels, das Pulverisie-
ren der Gelteilchen und das Trocknen kontinuierlich durch-
zuführen, und auch insofern, als die Umwandlung der
Monomeren verbessert wird durch Verwendung des überzoge-
nen Trägers und daß dementsprechend Probleme, wie z.B.
10 die Abnahme der Ausbeute, die auf die Verringerung der
Polymerisationsumwandlung zurückzuführen ist, und eine
Umweltverschmutzung, die auf restliches Monomeres zurück-
zuführen ist, eliminiert werden.
- 15 Bei dem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren (nachstehend
abgekürzt als "TFE/Ethylen-Copolymeres" bezeichnet) han-
delt es sich um eines der Fluor enthaltenden Kunstharze,
die physikalischen Eigenschaften des Films davon, insbe-
sondere der Einfluß auf die Polymerisation der Vinylmonome-
20 ren, sind jedoch völlig unterschiedlich von denjenigen
anderer Fluor enthaltender Harze, wie z.B. Polytetrafluor-
ethylen und Polytrifluorchloroethylen. Es war bisher nicht
bekannt oder wurde nicht darüber berichtet, das TFE/Ethy-
len-Copolymere als Überzugsmaterial für eine Polymerisations-
25 apparatur zu verwenden, und es gibt auch keine Literatur,
die nahelegt, daß der TFE/Ethylen-Copolymer-Überzug ausge-
zeichnete Polymerisationseigenschaften aufweist, vergli-
chen mit einem generell verwendeten Polytetrafluorethylen-
Überzug.
- 30 Die Dicke des TFE/Ethylen-Copolymerfilms auf einem sich
bewegenden Träger beträgt in der Regel 10 bis 100 µm,
vorzugsweise 25 bis 75 µm.
- 35 In der Regel werden erfindungsgemäß Copolymere von Tetra-
fluorethylen und Ethylen in einem Gewichtsverhältnis von
4:6 bis 7:3 verwendet.

- 1 Erfindungsgemäß wird ein wäßriges Polymergel, das durch Polymerisieren einer wäßrigen Lösung von Monomeren erhalten wurde, zuerst zu kleinen Stücken zerbrochen mittels einer spezifischen Brechvorrichtung. Das Polymergel wird
- 5 in eine Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ vom oberen Abschnitt derselben her eingeführt und zu Streifen mit einer Breite von 3 bis 20 mm geschnitten mittels eines Walzenpaares, das eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen (Erhebungen) oder Rillen (Ausnehmungen) in vor-
- 10 gegebenen Intervallen auf ihren Oberflächen aufweist und die sich in entgegengesetzter Richtung zueinander drehen, wobei sie ineinander eingreifen, beispielsweise durch Einführen des Gels vom eingreifenden oberen Abschnitt der sich in Abwärtsrichtung drehenden Walzen her, wobei be-
- 15 wirkt wird, daß die Walzen das Gel ergreifen. Wenn das folienartige Polymergel kontinuierlich von einem Ende eines sich bewegenden Trägers, wie z.B. einem endlosen Band, abgenommen wird und dafür gesorgt wird, daß es kontinuierlich von der Walzenschneidevorrichtung ergrif-
- 20 fen wird, ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen und dadurch den Produktionswirkungsgrad zu erhöhen. Die Polymergelstreifen werden dann zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 20 mm zerschnitten. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der
- 25 Erfindung werden die Gelstreifen durch eine Kombination einer fixierten Schneideklinge, die sich in axialer Richtung der Walzenschneidevorrichtung über mindestens die volle Länge der Walzenschneidevorrichtung erstreckt, mit einer sich drehenden Schneideeinrichtung, die einen dreh-
- 30 baren zylindrischen Körper umfaßt, der auf seinem Umfang mit mindestens einer Schneideklinge versehen ist, die sich in axialer Richtung des zylindrischen Körpers erstreckt, zerschnitten.
- 35 In den Fig. 1 bis 5, die eine Ausführungsform einer erfindungsgemäß verwendeten Brechvorrichtung zeigen, wird ein Polymergel in die Brechvorrichtung vom oberen Abschnitt

1 derselben her eingeführt. Das eingeführte Gel wird mit-
tels einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, die aus
einem Paar Walzen 3 und 4 besteht, zu Streifen zerschnit-
ten.

5

Wie in Fig. 3, insbesondere in den Fig. 4 und 5, darge-
stellt, haben die Schneideklängen der Schneidevorrichtung
die Form von ringförmigen Vorsprüngen (Erhebungen) oder
ringförmigen Rillen (Ausnehmungen) auf jeder der Walzen
10 3 und 4, so daß die Vorsprünge (Erhebungen) der einen
Walze in die Rillen (Ausnehmungen) der anderen Walze ein-
greifen. So hat beispielsweise ein Paar der ineinander
eingreifenden Walzen die gleichen Dimensionen und dreht
sich mit der gleichen Geschwindigkeit in entgegengesetzter
15 Richtung zueinander, so daß das eingeführte Polymergel
von der Schneidevorrichtung erfaßt wird. Die Breite, Tie-
fe und Höhe des Vorsprungsabschnitts und des Rillenab-
schnitts werden je nach der gewünschten Größe des gebro-
chenen Polymergels festgelegt. So beträgt beispielsweise
20 in der Fig. 5 die Breite X_1 etwa 2 bis etwa 10 mm, und
die Tiefe X_4 der Rille (Ausnehmung) beträgt etwa 10 bis
etwa 15 mm und die Höhe X_5 des Vorsprungs beträgt etwa
10 bis 15 mm. Auch greift ein Paar der Walzen 3 und 4 in
der Regel so ineinander ein, daß ein Spielraum X_3 ver-
25 bleibt, der erforderlich ist, um das Polymergel innerhalb
des Bereiches von etwa 10 bis etwa 25 mm hindurchzuleiten.
Die Walzen 3 und 4 werden in der Pfeilrichtung, wie in
Fig. 2 dargestellt, gedreht durch Drehen von Rotations-
wellen 8a und 8b und das eingeführte Polymergel wird da-
30 von ergriffen und nach unten gezogen, wodurch das Gel
leicht zu Streifen zerschnitten wird.

Das mittels der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ zu
Streifen zerschnittene Polymergel wird dann vom Umfang
35 des ringförmigen gerillten Abschnittes 9a durch die
Oberkanten von Kämmen 5 und 6, wie in Fig. 2 dargestellt,
abgezogen und durch den Raum zwischen dem Kamm 5 und

- 1 dem Kamm 6 nach unten zu einer fixierten Schneideklinge
2 geführt, die am unteren Ende des Kammes 6 vorgesehen
ist. In der Regel haften die Gelstreifen nicht an der
Oberfläche der ringförmigen Vorsprungsabschnitte 9b der
5 Walzenschneidevorrichtung. Abschnitte der unter die Posi-
tion für die feste Klinge 2 transportierten Streifen wer-
den durch die Schneidekraft, die zwischen der festen Klin-
ge 2 und den drehbaren Schneideklingen 1 wirkt, die auf
dem Umfang eines zylindrischen Körpers 10 vorgesehen sind,
10 der durch eine Welle 7 gedreht wird, abgeschnitten unter
Bildung von kleinen Stücken, insbesondere kubischen Stük-
ken mit einer Größe von etwa 3 bis 20 mm.
Die Form des Querschnittes des Gelstreifens wird festge-
legt durch die Maschinendimensionen der zusammengebauten
15 Walzen 3 und 4, nämlich die Breiten X_1 des Vorsprungs und
der Rille, die Höhen X_4 und X_5 , die Tiefe X_2 des Eingriffs-
abschnittes und die Rotationsgeschwindigkeit der Walzen
3 und 4. Die Schnittlänge, d.h. mit anderen Worten die
Länge des abgeschnittenen Stückes in der Längsrichtung
20 bei dem Streifen, wird festgelegt durch Einstellung der
Rotationsgeschwindigkeit der Walzen 3 und 4, der Rotations-
geschwindigkeit des sich drehenden Körpers 10, der sich
mit einer mit den Walzen 3 und 4 harmonisierten oder syn-
chronisierten Geschwindigkeit dreht, der Anzahl der
25 Klingen (6 Klingen in Fig. 2), die auf dem sich drehenden
Körper 10 vorgesehen sind, und der Breite des Zwischen-
raums zwischen der Klinge 1 und der fixierten Klinge 2.

- Die auf diese Weise erhaltenen kubischen Polymergelstücke
30 können dann getrocknet werden unter Bildung von trockenen
Teilchen aus wasserlöslichen Vinylpolymeren. Zur Erhöhung
des Trocknungswirkungsgrades oder zu anderen Zwecken
können die feuchten (nassen) Polymergelstücke weiter
pulverisiert werden zu Teilchen, insbesondere zu Teilchen
35 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 0,3 bis
3 mm. Erfindungsgemäß erfolgt die Pulverisierung unter
Verwendung einer spezifischen Schneidevorrichtung vom

- 1 vertikalen Typ. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die Polymerkonzentration des Gels in der Regel 20 bis 60 Gew.-% für die nicht-ionischen oder anionischen Polymeren oder 50 bis 90 Gew.-% für die kationischen Polymeren.
- 5 Es ist bevorzugt, daß die durchschnittliche Teilchengröße der Gelstücke, die in die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ eingeführt werden sollen, höchstens 20 mm beträgt. Wenn die durchschnittliche Teilchengröße mehr als
- 10 20 mm beträgt, nimmt das Schneidevermögen der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ ab. Wenn grobe Gelteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von mehr als 20 mm im Überschuß in die Schneidevorrichtung eingeführt werden, tritt ein schlechtes Zerschneiden auf und es entsteht ein Circulus vitiosus, wie z.B. die Bildung von
- 15 Agglomeraten der Gelteilchen in der Schneidevorrichtung und die gleichzeitige Erzeugung von Reibungswärme wegen der Klebrigkeit der Gelteilchen.
- 20 Die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Schneideklinge, die in dem Gehäuse in einer vertikalen Richtung angeordnet ist, mindestens eine drehbare Schneideklinge, die drehbar und vertikal vorgesehen und so angeordnet ist,
- 25 daß der Spielraum zwischen ihr und der fixierten Klinge minimal gehalten wird, und ein Sieb (Gitter), das so angeordnet ist, daß es einen Teil der Wände einer Schneidekammer bildet und durch das die pulverisierten Gelteilchen entnommen werden. Die kubischen Stücke werden beispielsweise von einem oberen Abschnitt des Gehäuses
- 30 her zugeführt und mittels der fixierten Klinge und der drehbaren Klinge in der Schneidekammer, die durch das Sieb (Gitter) und einen Teil der Wände des Gehäuses gebildet wird, pulverisiert und das pulverisierte Gel
- 35 wird durch die Öffnungen des Siebes (Gitters) entnommen.

Unter Bezugnahme auf die Fig. 6 bis 8 werden nachstehend

- 1 eine Schneidevorrichtung, wie sie zum feinen Unterteilen der Polymergelstücke verwendet wird, und ein Verfahren zum feinen Unterteilen der Polymergelstücke näher erläutert. Die Fig. 6 zeigt eine horizontale schematische
- 5 Schnittansicht einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, wie sie zum feinen Unterteilen des gebrochenen Polymergels verwendet wird, und die Fig. 7 und 8 zeigen vertikale Schnittansichten eines Teils der Schneidevorrichtung.

- 10 In der Fig. 6 zeigt die Ziffer 11 eine drehbare Schneideklinge, die Ziffern 12a und 12b zeigen eine erste fixierte Schneideklinge und eine zweite fixierte Schneideklinge, die Ziffer 13 zeigt einen Vorschneider, die Ziffer 14
- 15 zeigt ein Sieb (Gitter), die Ziffer 15 zeigt eine Welle für die drehbare Klinge 11, die Ziffer 16 zeigt eine Bodenoberfläche und die Fig. 17 zeigt ein Austragsloch.

- Das Strukturmerkmal der in Fig. 6 dargestellten Schneide-
- 20 vorrichtung besteht darin, daß die Vorrichtung einen Aufenthaltsraum C mit Mond-Form beim Überblicken aufweist, der begrenzt ist durch eine Fläche mit dem gleichen Durchmesser D_0 wie der Kreisbogen für das Sieb (Gitter) 14, das auf dem äußeren Umfang entlang des
- 25 Kreises vorgesehen ist; der durch den sich drehenden Rotationsschneider 11 gebildet wird und der auch in der Lage ist, das Polymergel mindestens 3 min lang verweilen zu lassen, und die Antriebs-Rotationswelle 5 ist vertikal angeordnet, d.h. mit anderen Worten die Schneidevor-
- 30 tung ist eine solche vom vertikalen Typ.

- Gelteilchen mit einer verhältnismäßig großen Größe von beispielsweise 10 bis 20 mm unter den eingeführten kubischen Gelteilchen mit einer Größe von 3 bis 20 mm
- 35 werden durch Drehen der Schneideklinge an der Spitze des Vorschneiders 13, der an der Welle 15 für die Rotationsklinge 11 befestigt ist, zerschnitten.

- 1 Ein erster wichtiger Punkt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die einzuführenden kubischen Gelteilchen von der Oberseite der Apparatur her entlang der Achse für die Welle 15 nach unten zur Welle 15 fallen,
- 5 wodurch die eingeführten Teilchen mit einer verhältnismäßig großen Größe selektiv zu Teilchen mit einer Größe von 3 bis 5 mm zerbrochen werden können. Die auf diese Weise gebrochenen Gelteilchen gelangen in und werden erfaßt von dem Zwischenraum mit einer Breite von höchstens
- 10 1 mm zwischen der sich drehenden Klinge 11 und der ersten fixierten Klinge 12a, die im Körper der vertikalen Schneidvorrichtung angeordnet ist, wie in Fig. 6 dargestellt, um so zerschnitten zu werden. Die so zerschnittenen Polymergelteilchen bewegen sich dann zu der zweiten fixierten
- 15 Klinge 12b durch den Raum A, der definiert ist durch das kreisbogenförmige Sieb bzw. Gitter 14, den durch die sich drehenden Klingen 11 und die fixierten Klingen 12a und 12b gebildeten Kreis in Richtung der Rotation der sich drehenden Klingen 11.
- 20 Der zweite wichtige Punkt des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß unter den Polymergelteilchen, die sich in dem Raum A bewegen, die Teilchen mit einer Größe, die geringer ist als die Porengröße D_s des Siebes (Gitters)
- 25 14 durch die Zentrifugalkraft nach außen zerstreut werden, die Poren des Siebes (Gitters) 14 passieren und aus dem Raum A in das Austragsloch 17 ausgetragen werden, so daß die feinen Teilchen von den groben Teilchen mit einer Größe von mehr als der Porengröße D_s getrennt werden.
- 30 Andererseits gelangen unter den Gelteilchen, die sich in dem Raum A bewegen, die Teilchen mit einer Größe, die größer ist als die Porengröße D_s des Gitters (Siebes)
- 35 14 zwischen die zweite fixierte Klinge 12b und die Rotationsklinge 11, so daß sie zu kleineren Teilchen zerschnitten werden, und die zerschnittenen Teilchen gelangen dann in einen Raum B, der durch die Rotationsklinge 11 und den

- 1 Bogen des Kreises definiert wird, der durch das
kreisbogenförmige Sieb (Gitter) 14 beschrieben wird. Die
Teilchen, die sich in dem Raum B bewegen, gelangen erneut
in den Zwischenraum zwischen der ersten fixierten Klinge
5 12 und den Rotationsklingen 11, so daß sie zu kleineren
Teilchen zerschnitten werden, danach werden die gleichen
Schneidevorgänge wiederholt.

- Auf diese Weise werden die Polymergelteilchen mit einer
10 Größe von 3 bis 20 mm, die eingeführt werden, indem man
die Teilchen entlang der Achse der Welle 15 in Richtung
auf die Rotationswelle 15 fallen läßt, durch das Sieb 14
klassiert in Teilchen mit einer Größe, die geringer ist
als die Größe D_s der Poren des Siebes 14, und kontinuier-
15 lich aus dem Austragsloch 17 der Schneidevorrichtung vom
vertikalen Typ entnommen, so daß das gewünschte Schneiden
durchgeführt werden kann.

- Der dritte wichtige Punkt der vorliegenden Erfindung be-
steht darin, daß die Polymergelteilchen, die eine Größe
20 haben, die größer ist als die Porengröße D_s , und die zer-
schnitten werden zur Herabsetzung der Größe mittels der
Rotationsklingen und der fixierten Klingen, in den Raum B
eintreten und dann in dem Aufenthaltsraum C verbleiben.
25 Die Teilchen, die in dem Aufenthaltsraum C durchschnittlich
mindestens 3 min lang verblieben sind, werden erneut mit-
tels der Rotationsklingen 11 und der fixierten Klingen 12a
und 12b zerschnitten, so daß auf diese Weise die obenge-
nannte Schneideoperation wiederholt wird. Da die durch-
30 schnittliche Verweilzeit mindestens 3 min beträgt und da
darüber hinaus die Teilchen rund werden,
da sie einer Granulationswirkung unterliegen, hervorgeru-
fen durch ein sehr starkes Mischen und Rühren, nähert
sich die Gestalt des durch Trocknen der feinen Gelteil-
35 chen erhaltenen Pulverprodukts der gewünschten
Kugelform. Auf diese Weise hat das erfindungsgemäße Ver-
fahren den erwünschten Effekt, daß nicht nur die großen

- 1 Teilchen des Polymergels fein unterteilt werden, sondern
daß auch die Gestalt (Form) des fein unterteilten Polymer-
gels sich der Kugelform nähert.
- 5 Im Unterschied zu den repräsentativen und generellen Pul-
verisiervorrichtungen, die sich auf dem Markt befinden,
wie z.B. die Hammermühle und die Walzenmühle, ist es
bei der erfindungsgemäß verwendeten Schneidevorrichtung
vom vertikalen Typ möglich, die durchschnittliche Verweil-
10 zeit für ein zu pulverisierendes Material bei mindestens
3 min zu halten, und daher ist die Anzahl der Schnitte, wel-
che die Gelteilchen erleiden, nicht groß und die Gelteil-
chen können mit einer sehr geringen Anzahl von Schnitten
ausgetragen werden.
- 15 Das Merkmal der Struktur der Schneidevorrichtung vom ver-
tikalen Typ beruht darauf, daß die Verweilzeit für die
Pulverisierung kontrolliert (gesteuert) werden kann durch
Einstellung des Zwischenraums zwischen der Schneide der
20 Rotationsklinge 11 und der Schneide der fixierten Klingen
12a und 12b, die vertikal um die Rotationsklinge herum an-
geordnet sind, und durch Änderung der Größe D_s der Öffnun-
gen des Siebes (Gitters) und ferner durch Installierung
einer Vielzahl von Schneidevorrichtungen vom vertikalen
25 Typ in Reihe, nämlich durch Hindurchleiten des Polymer-
gels durch die Schneidevorrichtung zwei bis mehrere Male,
wodurch leicht eine Pulverisierung zu feinen Teilchen,
beispielsweise solchen mit einem Durchmesser von weniger als
1 mm, erfolgen kann. Darüber hinaus wird der erwünschte
30 Effekt erzielt, daß die Gestalt der auf diese Weise erhal-
tenen feinen Teilchen mit einer Teilchengröße von weni-
ger als 1 mm sich der Kugelform nähert. Die Pulverisie-
rungstechnik für Polymergele, bei der eine Pulverisiervor-
richtung mit einer solchen Struktur verwendet wird, ist
35 bisher noch nicht bekannt.

Die Pulverisierung mit der Schneidevorrichtung vom verti-

1 kalen Typ wird vorzugsweise in Stufen durchgeführt. Wenn
beispielsweise die zerschnittenen Stücke eines Polymergels
in der ersten Stufe mit der Schneidevorrichtung vom ver-
2 tika- len Typ pulverisiert werden, die mit einem Sieb mit
5 einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm ausgestattet ist, wer-
den Gelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von
nicht mehr als etwa 3 mm erhalten. Dann werden die Gel-
teilchen mit der Schneidevorrichtung, die mit einem Sieb
mit einem Öffnungsdurchmesser von 2 mm ausgestattet ist,
10 und ferner mit der Schneidevorrichtung, die mit einem
Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm ausgestattet
ist, pulverisiert, so daß rundliche feine Teilchen mit
einem Teilchendurchmesser von nicht mehr als etwa 1 mm
erhalten werden. Auf entsprechende Weise kann ein feinteil-
15 liges Polymergel mit der gewünschten Teilchengröße erhal-
ten werden durch Auswahl des Siebs entsprechend der ge-
wünschten Teilchengröße.

Bei dem vorstehend beschriebenen Pulverisierungsverfahren
20 tritt kaum eine Staubbildung auf, weil das Polymergel in
feuchtem Zustand einer Pulverisierung unterworfen wird,
und die Verteilung der Teilchengröße ist auch sehr eng.

Beim Brechen des Polymergels zu verhältnismäßig großen
25 Gelstücken und anschließend Pulverisieren der Gelstücke
zu feinen Teilchen, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und
zu verhindern, daß die Gelstücke oder die feinen Teilchen
aneinander kleben, ist es bevorzugt, die Temperatur des
Polymergels so niedrig wie möglich zu halten.

30 Beim Brechen des Polymergels kann die Temperatur des Gels
beispielsweise tief gehalten werden, indem man das in der
Polymerisationsstufe gebildete Polymergel ausreichend kühlt
oder das gebildete Polymergel mit kalter Luft oder dgl.
35 vor dem Einführen in den Brecher zwangskühlt. In der Regel
wird das Polymergel bei einer Temperatur von 10 bis 30°C,
vorzugsweise von nicht mehr als 20°C, gehalten.

- 1 Es kann auch kalte Luft, vorzugsweise kalte Luft mit einer Temperatur von nicht mehr als 25°C, durch die Brechvorrichtung geblasen werden, wodurch eine Zunahme der Klebrigkeit des Polymergels, hervorgerufen durch die Reibungswärme beim Schneiden und die Antriebswärme der Walzenschneidevorrichtung sowie die Agglomeration der zerschnittenen Stücke gemildert werden können.

- Die gleichen Effekte wie diejenigen, wie sie in der Stufe des Brechens des Polymergels erhalten werden, können in der Stufe der Pulverisierung des gebrochenen Gels erzielt werden, indem man die Temperatur des Gels auf die gleiche Weise wie oben tief hält, beispielsweise durch Zwangskühlen des gebrochenen Gels vor der Pulverisierung oder durch Hindurchleiten von kalter Luft, vorzugsweise kalter Luft von weniger als 25°C, durch die Pulverisierungsstufe.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Polymergel im wesentlichen in feuchtem Zustand fein zerteilt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können daher die Probleme gelöst werden, die bei konventionellen Verfahren auftreten, bei denen das Polymergel nach dem Trocknen desselben pulverisiert wird (nachstehend als "Trockenpulverisierung" bezeichnet), wie z.B. die Staubbildung, die Wärmeerzeugung, hervorgerufen durch das Pulverisieren, und die Herabsetzung des Molekulargewichtes sowie die Bildung von wasserunlöslichem Material, hervorgerufen durch die Wärmebildung. Da die durchschnittliche Verweilzeit in dem Raum C der erfindungsgemäß verwendeten Pulverisiervorrichtung mindestens 3 min beträgt und die Pulverisiervorrichtung eine solche vom vertikalen Typ ist, kann insbesondere die Bildung von sehr feinem Pulver verhindert werden mit Hilfe von Wasser, das in dem zu pulverisierenden Polymergel eingeschlossen ist, im Unterschied zur Pulverisierung unter Verwendung üblicher Pulverisiervorrichtungen, wie sie für die Trockenpulverisierung mit einer kurzen Verweilzeit angewendet werden, und die Form der Teilchen wird

1 während der Pulverisierung vereinheitlicht.

Die Verteilung der Teilchengröße der bei dem erfindungs-
gemäßen Verfahren erhaltenen Teilchen ist sehr eng und
5 ein solches Ergebnis wurde bei den konventionellen
Verfahren bisher nicht erzielt.

Beim Brechen und Pulverisieren im feuchten (nassen) Zustand
gemäß der vorliegenden Erfindung wird der größte Teil der
10 während des Brechens und Pulverisierens gebildeten
Wärme ersetzt durch die latente Verdampfungswärme des
Wassers, das in reichlicher Menge in dem Polymergel einge-
schlossen ist (z.B. 30 bis 70 %), wodurch ein ausgeprägter
Temperaturanstieg verhindert wird, und durch den Effekt
15 der Verhinderung des Temperaturanstiegs kann eine Ver-
schlechterung des Qualität des Polymeren, beispielsweise
eine Abnahme des Molekulargewichtes und eine Bildung von
wasserunlöslichem Material, verhindert werden. Dement-
sprechend weist das erfindungsgemäße Verfahren ausgezeich-
20 nete Vorteile in bezug auf die Verhinderung des Abbaus
bzw. der Verschlechterung auf.

In der Brechstufe und in der nachfolgenden Pulverisie-
rungsstufe kann Polyethylenglykol, ein nicht-ionisches
25 oberflächenaktives Agens oder ein anionisches oberflächenak-
tives Agens der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ oder
Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zugesetzt werden
oder es kann auf die Oberflächen der geschnittenen kubi-
schen Gelstücke aufgebracht werden, je nach Bedarf, um
30 zu verhindern, daß die kubischen Stücke oder die feinen
Teilchen aneinander kleben.

Das auf diese Weise erhaltene feinteilige Polymergel wird
auf bekannte Weise getrocknet, beispielsweise durch Heiß-
35 lufttrocknung oder Trocknung im fließenden Strom auf
einem Band. In der Regel wird beim Trocknen bei einer
Temperatur von 50 bis 150°C für 30 bis 60 min ein Polymer-

- 1 pulver mit einem Wassergehalt von nicht mehr als 10 Gew.-% erhalten.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine weitere
5 Pulverisierung oder Aufarbeitung des Pulvers nicht erforderlich, sie kann aber natürlich durchgeführt werden, wenn dies erwünscht ist.

Im Falle von Acrylamidpolymeren gibt es den Fall, daß
10 das feinteilige Polymergel nicht-umgesetztes Acrylamid enthält und sein Gehalt zu groß ist für die Anwendung für bestimmte Zwecke. Es wurde nun gefunden, daß das in dem Acrylamidpolymergel enthaltene restliche Acrylamid herabgesetzt werden kann durch Einarbeitung einer
15 alkalischen Substanz und/oder einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, in die Gelteilchen beim Pulverisieren der Gelstücke mit einer durchschnittlichen Größe von 3 bis 20 mm mittels der obengenannten Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, deren durchschnittliche Verweilzeit
20 mindestens 3 min beträgt.

Um zu bewirken, daß Acrylamid mit einer alkalischen Substanz und/oder einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff
25 oder einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, chemisch reagiert zur Herabsetzung des Acrylamidgehaltes, ist es wichtig, ein Polymergel gleichmäßig zu pulverisieren und die festen Gelteilchen gleichmäßig mit dem Reagens zu mischen, das in Form einer Flüssigkeit
30 oder eines Pulvers vorliegt, so daß das Reagens auch im Innern des Polymergels gleichmäßig verteilt ist.

Beispiele für geeignete alkalische Substanzen sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, wasserfreie Soda, Natriumphosphat,
35 Natriumborat, Ammoniak und andere alkalische Verbindungen, die Acrylamid hydrolysieren können. Die alkalische Substanz kann in Form eines Pulvers, in Form von Granulat, Flocken, in Form einer Flüssigkeit oder Aufschlämmung

- 1 vorliegen. Vom Standpunkt der Vermeidung des Klebens der
Gelteilchen aneinander aus betrachtet wird sie vorzugs-
weise in Form eines Pulvers oder einer Aufschlämmung ver-
wendet. Die Menge der alkalischen Substanz wird je nach
5 dem gewünschten Hydrolysegrad festgelegt.

- Beispiele für geeignete Verbindungen mit aktivem Wasser-
stoff und Verbindungen, die aktiven Wasserstoff bilden
können, sind Sulfite, Hydrogensulfite, Mercapto-haltig-
10 ge Verbindungen, wie Mercaptopropionsäure, Thioglykol-
säure, Thioglycerin und Thioglykol, Amino-haltige Ver-
bindungen, wie Dimethylamin, Methylethylamin, Diethyl-
amin, Ammoniak, Dibutylamin, Methylethanolamin und Di-
ethanolamin und dgl. Die Verbindungen mit aktivem Wasser-
15 stoff oder die aktiven Wasserstoff bilden können, können
allein oder in Mischung derselben verwendet werden. Die
Verbindungen können in Form eines Pulvers, in Form eines
Granulats, in Form von Flocken, in Form einer Flüssigkeit
oder in Form einer Aufschlämmung verwendet werden. Die
20 Verbindungen werden in einer stöchiometrischen Menge oder
in einem geringen Überschuß, bezogen auf die Gesamtmenge
des (der) in einem Polymergel eingeschlossenen restli-
chen Monomeren, verwendet. Im allgemeinen ist die Verwen-
dung von nicht mehr als etwa 2 Gew.-%, insbesondere von
25 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des (der)
für die Polymerisation verwendeten Monomeren, ausreichend.

- Die alkalische Substanz und die Verbindung mit aktivem
Wasserstoff oder die Verbindung, die aktiven Wasserstoff
30 bilden kann, können allein oder in Form einer Mischung
derselben verwendet werden.

- Die obengenannten Reagentien, die zur Herabsetzung des
in einem Polymergel enthaltenen restlichen Acrylamids
35 verwendet werden, werden der Schneidevorrichtung vom
vertikalen Typ wie in den Fig. 6 bis 8 dargestellt zuge-
setzt zusammen mit den zu pulverisierenden zerbrochenen

- 1 Polymergelstücken. Da die durchschnittliche Verweilzeit der Gelstücke in dem Raum C der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ nicht weniger als 3 min beträgt und da darüber hinaus die Gelstücke stark gemischt und einer
- 5 starken Rührwirkung ausgesetzt werden, ist es möglich, das Reagens mit dem in dem Polymergel enthaltenen Acrylamid wirksam umzusetzen zur Herabsetzung des Acrylamidgehaltes. Der Acrylamidgehalt in den auf diese Weise erhaltenen feinen Polymergelteilchen ist somit sehr niedrig.
- 10 Das Polymergel, das mit dem obengenannten Reagens gleichmäßig gemischt und durch die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ fein zerteilt worden ist, kann direkt oder nach dem Überziehen mit oberflächenaktiven Mitteln auf
- 15 den Markt gebracht werden oder es kann in einem Trockner, beispielsweise einem Trockner vom Band-Typ, bis auf einen Wassergehalt von höchstens 10 Gew.-% getrocknet werden.
- Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder die aktiven
- 20 Wasserstoff bilden kann, reagiert stöchiometrisch mit dem in dem Polymergel verbliebenen Acrylamid zur Vervollständigung der Additionsreaktion an die Doppelbindung während des Zeitraums, in der sie mit dem pulverisierten Gel in Kontakt kommt und in das Innere desselben eindringt.
- 25 Der Temperaturanstieg des Gels in einem Trockner dient natürlich dazu, die Additionsreaktion zu beschleunigen.
- Wenn eine alkalische Substanz beim feinen Zerkleinern des Acrylamidpolymergels mittels der Schneidevorrichtung
- 30 vom vertikalen Typ verwendet worden ist, erleidet das pulverisierte Gel eine Hydrolyse der Polyacrylamidkomponente während des Zeitraums, bis es getrocknet ist. Die Hydrolysereaktion des pulverisierten Gels ist innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums erreicht, beispielsweise innerhalb von etwa 10 bis etwa 15 min, und deshalb ist die
- 35 se Zeit sehr kurz, verglichen beispielsweise mit der Hydrolyse von kubischem Polymergel mit einer Größe von

1 5 mm, das etwa 60 bis etwa 90 min benötigt.

In bezug auf den obengenannten Vorteil bei der Hydrolyse
betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur
5 Herstellung eines teilweise hydrolysierten Acrylamidpoly-
meren mit einem hohen Wirkungsgrad.

Bei dem obengenannten Verfahren zur Herstellung eines
teilweise hydrolysierten Acrylamidpolymeren werden die
10 Pulverisierung der wäßrigen Polymergelstücke und die
Hydrolyse des Polymeren durch eine alkalische Substanz
gleichzeitig in der Schneidevorrichtung vom vertikalen
Typ durchgeführt und daher treten bei dem Verfahren eini-
ge Probleme auf, die noch gelöst werden müssen. Wenn bei-
15 spielsweise eine große Menge einer alkalischen Substanz
verwendet wird, um ein teilweise hydrolysiertes Acryl-
amidpolymeres mit einem verhältnismäßig hohen Hydrolyse-
grad herzustellen, kommt es vor, daß viel Auflösungswärme
der alkalischen Substanz entsteht, so daß die Gelstücke
20 agglomerieren oder nicht ausreichend pulverisiert werden.
Der hohe Hydrolysegrad kann auch erreicht werden, indem
man die Pulverisierung bei einer erhöhten Temperatur
für eine ausreichende Zeitspanne durchführt, der Tempera-
turanstieg kann jedoch die Pulverisierung behindern und
25 es kann sein, daß wegen eines ausreichenden Zeitbedarfs
die Schneidevorrichtungen vom vertikalen Typ in übermäßig
vielen Stufen kombiniert werden muß. Außerdem ist es erforder-
lich, das bei der Hydrolyse gebildete Ammoniakgas aus der
Apparatur zu entfernen, ohne es in die Atmosphäre aus-
30 treten zu lassen.

Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Probleme
gelöst werden können, wenn ein Acrylamidpolymergel in
Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von
0,3 bis 3 mm mittels der obengenannten Schneidevorrich-
35 tung vom vertikalen Typ fein zerteilt wird, der eine alka-
lische Substanz oder eine Mischung aus der alkalischen

1 Substanz und einer Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder
einer Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann,
zusammen mit Polymergelstücken mit einer durchschnittli-
chen Teilchengröße von 3 bis 20 mm zugeführt wird, und wenn
5 das fein zerteilte Gel dann mittels eines Schaufelrührers
gemischt wird, dessen Innenwand mit einem Fluor enthalten-
den Copolymeren überzogen ist und der Schaufeln auf einer
Welle aufweist, wobei der Befestigungswinkel der Schaufeln
an der Welle variabel ist.

10 Die Menge der alkalischen Substanz wird festgelegt in
Abhängigkeit von dem gewünschten Hydrolysegrad.

Die Verbindung mit aktivem Wasserstoff und die Verbindung,
15 die aktiven Wasserstoff bilden kann, wirken in der Weise,
daß sie das in dem Polymergel enthaltene restliche Monome-
re herabsetzen, und dadurch kann die alkalische Substanz
in Kombination damit bei der Herstellung der teilweise
hydrolysierten Acrylamidpolymeren verwendet werden. Die
20 Verbindung, die aktiven Wasserstoff aufweist oder aktiven
Wasserstoff bilden kann, wird in der obengenannten Menge
verwendet. Das Verhältnis zwischen der Verbindung und der
alkalischen Substanz unterliegt keinen speziellen Be-
schränkungen und wird festgelegt in Abhängigkeit von den
25 gewünschten Zielen, nämlich der Hydrolyse und der Abnahme
des Gehaltes an restlichen Monomeren.

Die Teilchen eines Acrylamidpolymergels, die aus der ver-
tikalischen Schneidevorrichtung gewonnen werden, werden in ei-
nem Schaufelrührer einer weiteren Hydrolyse unterworfen.
30 Die Fig. 10 und 11 zeigen eine Ausführungsform der erfin-
dungsgemäß verwendeten Schaufelrührer. Der Rührer 20 um-
faßt ein Gehäuse, drehbare Wellen 21 und 22 und Flügel 23,
die an den Wellen 21 und 22 befestigt sind. Der Flügel-
winkel ist variabel innerhalb des Bereiches von 30 bis
35 90°, bezogen auf die Welle 21 oder 22, wodurch die Verweil-
zeit variiert werden kann zur Einstellung des Hydrolyse-
grades. Da die in den Rührer 20 eingeführten Gelteilchen

- 1 durch die schaufelförmigen Flügel 23 ausreichend gemischt werden, während sie zum Auslaß des Rührers transportiert werden, dringt die alkalische Substanz oder eine Mischung aus der alkalischen Substanz und der Verbindung mit akti-
- 5 vem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, gleichmäßig und wirksam in das Innere der Gelteilchen ein, wodurch eine gleichmäßige Hydrolyse erzielt wird.
- 10 Die alkalische Substanz oder die Mischung aus der alkalischen Substanz und der Verbindung mit aktivem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven Wasserstoff bilden kann, wird in der Regel der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zusammen mit Polymergelstücken beim Pulverisieren der
- 15 Gelstücke zugesetzt, sie kann aber auch dem Schaufelrührer ohne Zugabe zu der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zugesetzt werden oder sie kann in Portionen in geeigneten Mengen aufgeteilt und der Schneidevorrichtung und dem Rührer zugesetzt werden. Wenn ein hoher Hydrolysegrad
- 20 erwünscht ist, ist es vom Standpunkt der Erhöhung des Pulverisierungswirkungsgrades aus betrachtet bevorzugt, sie in zwei Portionen zu unterteilen, beispielsweise in zwei Hälften, und diese sowohl der Schneidevorrichtung als auch dem Rührer zuzusetzen.
- 25 Vorzugsweise ist der Schaufelrührer mit einem Mantel 24 versehen, so daß der Rührer erhitzt oder gekühlt werden kann. So kann beispielsweise heißes Wasser von 60 bis 80°C durch den Mantel geführt werden unter Verwendung einer
- 30 Einlaßrohrleitung 25 und einer Auslaßrohrleitung 26 für das Mantel-Kühlwasser, so daß die Gelteilchen unter Erwärmen gerührt werden, um die Hydrolyse zu beschleunigen, oder es kann kaltes Wasser hindurchgeführt werden unter Verwendung der Einlaßrohrleitung 27 und der Auslaßrohr-
- 35 leitung 28 für Mantel-Erhitzungsdampf. Wenn der Rührer erhitzt wird, kann die gewünschte Hydrolyse in der Regel innerhalb einer Stunde erzielt werden.

- 1 Das bei der Hydrolyse von Acrylamidpolymeren gebildete
Ammoniakgas wird entfernt, beispielsweise durch Absau-
gen des Gases mit einer an dem Rührer befestigten Rohrlei-
tung und Einleiten desselben in einen mit einer wäßrigen
5 Schwefelsäurelösung gefüllten Tank.

Die Innenwand des Rührers muß mit einem Fluor enthalten-
den Copolymeren überzogen werden, beispielsweise durch
Aufbringen des Copolymeren in Form einer Schicht auf die
10 Wand oder durch Befestigen eines Films aus dem Copolyme-
ren an der Wand mit einem Klebstoff oder dgl. Ein bevor-
zugtes Beispiel für das Fluor enthaltende Copolymer
ist ein Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeres.

- 15 Der Copolymerfilm kann ein Film sein, der auf
einem Licht reflektierenden Metall, wie Aluminium, abge-
schieden wird. Der auf dem Metall abgeschiedene Copolymer-
film wird an der Wand des Rühreres so befestigt, daß die
Metallschicht mit der Wand in Kontakt kommt. Wenn ein
20 Rührer verwendet wird, der mit einem solchen Metall, das
mit einem Copolymerfilm beschichtet ist, überzogen ist
und die Gelteilchen vom oberen Abschnitt des Rührers her
mit ultravioletter Strahlung bestrahlt werden, können die
in den Gelteilchen verbleibenden Monomeren wirksam ver-
ringert werden, weil die Reaktion der Verbindung mit ak-
25 tivem Wasserstoff oder der Verbindung, die aktiven
Wasserstoff bilden kann, und den restlichen Monomeren
deutlich beschleunigt wird, obgleich der genaue Mechanis-
mus noch nicht geklärt ist. Die Bestrahlung mit ultra-
30 violetter Strahlung kann erleichtert werden, beispiels-
weise durch Vorsehen eines Druckglasfensters in einem
Teil des oberen Deckels des Rührers oder in einem obo-
ren Abschnitt des Gehäuses des Rührers und durch Vorse-
hen einer Ultraviolettstrahlungsquelle, wie z.B. einer
35 Niederdruck-Quecksilberlampe oder einer Xenonlampe über
dem Fenster.

- 1 Das teilweise hydrolysierte Polymergel kann, wenn die
Gelegenheit dies erfordert, in die Trocknungsstufe einge-
führt werden. Das Trocknen wird auf die vorstehend be-
schriebene Weise durchgeführt. Auch kann, wenn dies er-
5 forderlich ist, eine weitere Pulverisierung oder Verarbei-
tung der nassen (feuchten) Gelteilchen oder des erhaltenen
trockenen Pulvers durchgeführt werden.

- Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher er-
10 läutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Alle
darin angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts
anderes angegeben ist, auf das Gewicht. Es sei darauf
hingewiesen, daß die darin gemachten Angaben in vielfa-
cher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können,
15 ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung
verlassen wird.

Beispiel 1

- 20 Ein Polymerisationsgefäß, das mit einem Mantel ausgestat-
tet war (ein kastenförmiges Gefäß mit einer Länge von
200 mm, einer Breite von 300 mm und einer Höhe von 50 mm
und ohne oberen Deckel), wurde in eine kastenförmige,
mit Stickstoffgas gefüllte kleine Kammer eingeführt.
25 Eine wäßrige Lösung von 150 g Acrylamid, 38 g Acrylsäure
und 20 g Natriumhydroxid, gelöst in 275 g entmineralisier-
tem Wasser, wurde mit Stickstoffgas in einem zylindrischen
1 l-Entgasungsgefäß entgast, um den gelösten Sauerstoff
daraus zu entfernen. Zu der wäßrigen Monomerlösung wurden
30 dann 5 ml einer 5 %igen wäßrigen Kaliumpersulfatlösung
und 5 ml einer 5 %igen wäßrigen Natriumsulfitlösung zu-
gegeben. Nach mehrminütigem Entgasen mit Stickstoffgas
wurde die wäßrige Lösung in das Polymerisationsgefäß einge-
führt und die Polymerisation wurde gestartet, während Was-
35 ser von 25°C durch den Mantel fließen gelassen wurde. Nach
etwa 10 min wurde festgestellt, daß die Viskosität der
wäßrigen Monomerlösung allmählich anstieg. Die wäßrige

1 Monomerlösung zeigte 15 min nach der Start der Polymerisation einen leicht fließfähigen Zustand. Die Reaktionsmischung ging etwa 2 h nach dem Start der Polymerisation in ein hartes Gel über. Die Dicke des Polymergels betrug
5 etwa 8 mm.

Das erhaltene Polymergel wurde dann in eine Brechvorrichtung eingeführt, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt ist, mit einer Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ, einer
10 fixierten Schneideklinge 2 und einer drehbaren Schneidevorrichtung, die mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 100 UpM drehbar war. In der Walzenschneidevorrichtung betrug die Breite der ringförmigen Erhebungen (Vorsprünge) und der ringförmigen Rillen (Ausnehmungen) 5 mm, die Tiefe der
15 Rillen betrug 15 mm, die Höhe der Vorsprünge betrug 14 mm und die Tiefe X_3 des eingreifenden Abschnitts betrug 7 mm. Die Breite des Schlitzes zwischen der fixierten Schneideklinge 2 und der Schneide 1 der drehbaren Schneideeinrichtung betrug 0,3 mm. Das Polymergel wurde bei 20°C zu kubischen
20 Stücken mit einer Größe von etwa 3 mm x 8 mm x 5 mm zerbrochen durch Drehen der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 30 cm/min und Einstellung der Anzahl der Umdrehungen der drehbaren Schneidevorrichtung. Das Zerbrechen wurde durchgeführt unter
25 geringem Kleben der kubischen Gelstücke aneinander.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Extrusion des in Beispiel 1 erhaltenen
30 Polymergels mittels eines kleinen Fleischwolfes versucht, es war jedoch unmöglich, den Wolf zu drehen, weil das Gel hart war.

Auf die Oberfläche des Polymergels wurde Polyethylenglykol
35 (Molekulargewicht 600) in einer Menge von etwa 1 % aufgebracht und die Extrusion wurde erneut versucht. Die Extrusion war mit Schwierigkeiten durchführbar. Das erhaltene

- 1 Gel lag in Form eines Stranges vor und die Teilchen klebten im verdillten Zustand aneinander. Es wurde somit gefunden, daß das Polymergel durch Reibungswärme und mechanische Kräfte abgebaut (verschlechtert) wurde.

5

Beispiel 2

- Nach dem Einstellen von 500 g einer 80 %igen wäßrigen Lösung von N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylatchlorid auf
10 pH 4 mit einer 10 %igen wäßrigen Chlorwasserstoffsäurelösung wurde das Gesamtgewicht derselben mit destilliertem Wasser auf 565 g eingestellt.

- Die Polymerisation wurde auf die gleiche Weise wie in
15 Beispiel 1 durchgeführt, wobei diesmal jedoch die oben genannte wäßrige Monomerlösung verwendet wurde. Das erhaltene Polymergel war ein hartes Gel mit einer Dicke von 9,4 mm.

- 20 Das auf diese Weise erhaltene Polymergel wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zu kubischen Stücken einer Größe von 3 mm x 8 mm x 5 mm zerkleinert, wobei diesmal jedoch die Breite des Schlitzes zwischen der fixierten Schneideklinge 2 und der sich drehenden Schneideklinge
25 1 0,5 mm betrug. Das Zerkleinern war leicht.

Vergleichsbeispiel 2

- Das in Beispiel 2 erhaltene Polymergel wurde in einen
30 kleinen Fleischwolf eingeführt, das Zerkleinern (Zerbrechen) war jedoch unmöglich, weil das Gel zu hart war und schlecht erfaßt werden konnte.

Beispiel 3

- 35 Ein endloses Band aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von 3000 mm, dessen Ober-

- 1 fläche mit einem TFE/Ethylen-Copolymeren (Filmdicke 50 μm)
überzogen war, und dessen Rückseite mit kaltem oder
heißem Wasser besprüht werden konnte, wurde als bewegli-
cher Träger in einer mit Stickstoffgas gefüllten Kammer
5 installiert. Das Band wurde mit einer konstanten Ge-
schwindigkeit von 30 mm/min bewegt und es wurde Wasser von
25°C auf die Rückseite des Bandes aufgesprüht.

- Etwa 30 l einer 75 %igen wäßrigen Lösung von N,N,N-Trime-
10 thylammoniumethylmethacrylatchlorid, die mit einer 10 %igen
wäßrigen Chlorwasserstoffsäurelösung auf pH 4 eingestellt
worden war, wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast
und mit einer konstanten Rate von 10 l/h an einem Ende
des Bandes auf das sich bewegende Band aufgegeben.

- 15 Andererseits wurden jeweils eine 5 %ige wäßrige Kaliumper-
sulfatlösung und eine 5 %ige wäßrige Natriumsulfitlösung
als Polymerisationsinitiator mit einer Rate von 70 ml/h
aus 5 l-Zwischenlagerungstanks, die mit einem Rührer ausge-
20 stattet und über dem Band installiert waren, zugeführt.

- Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, in-
nerhalb der die Monomerlösung auf dem sich bewegenden
Band der Polymerisation unterworfen wurde, 100 min, die
25 Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem sich bewegenden
Band betrug etwa 12 mm und die für die Polymerisation er-
forderliche Gesamtzeit betrug 2 h.

- Ein Polymeres in Form einer Folie mit einer Dicke von et-
30 wa 12 mm wurde am anderen Ende des endlosen Bandes 120
min nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung
erhalten. Die gebildete Polymerfolie ließ sich von der
Bandoberfläche durch menschliche Kraft leicht abziehen und
es war eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h
35 möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polymergels be-
trug etwa 28°C.

Die von dem Ende des endlosen Bandes kontinuierlich abge-

- 1 nommene Polymergelfolie wurde kontinuierlich der Brech-
vorrichtung zugeführt und auf die gleiche Weise wie in
Beispiel 1 zerbrochen, wobei diesmal jedoch die Schlitz-
breite zwischen der fixierten Schneidekante und der sich
5 drehenden Schneidekante 0,5 mm betrug. Kubische Gelstücke
mit einer Größe von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm wurden konti-
nuierlich entnommen, wobei die Gelstücke nur wenig anein-
ander klebten.
- 10 Wenn die Gelfolie unter Einblasen von kalter Luft von etwa
15°C in die Beschickungsöffnung der Brechvorrichtung zer-
brochen (zerkleinert) wurde, wurde das zerbrochene (zer-
kleinerte) Gel hart und es entstand kaum Reibungswärme in
der Brechvorrichtung, so daß der Wirkungsgrad deutlich
15 verbessert war.

Beispiel 4

- Ein mit Aluminium beschichteter Tetrafluorethylen/Ethylen-
20 Copolymerfilm wurde an der Oberfläche eines endlosen
Bandes aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm
und einer wirksamen Länge von 3000 mm so befestigt, daß
die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in
Kontakt kam. Das endlose Band wurde auf einen beweglichen
25 Träger in einer mit Stickstoffgas gefüllten Kammer aufge-
legt, während Sprüher so angeordnet wurden, daß heißes
Wasser oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen
Bandes aufgesprüht werden konnten. Das endlose Band wurde
mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/min betrieben und es
30 wurde Wasser von 15°C nach oben auf das Band aufgesprüht.
Über dem endlosen Band wurden Niederdruck-Quecksilber-
lampen als Ultraviolettstrahlungsquelle angeordnet, so
daß die Intensität der Ultraviolettbestrahlung an der
Bandoberfläche 50 W/m² betrug.

- 1 Etwa 40 l einer 75 %igen wäßrigen Lösung von N,N,N-Trime-
thylaminoethylmethacrylat, die mit einer 10 %igen wäßri-
gen Chlorwasserstoffsäurelösung auf pH 4 eingestellt worden
war, wurden mit Stickstoffgas gründlich entgast und mit
5 einer konstanten Rate von 13,5 l/h auf ein Ende des sich
bewegenden Bandes aufgegeben.

- Andererseits wurde eine 5 %ige Methanollösung von Benzoin-
isopropyläther als Polymerisationsinitiator mit einer
10 Rate von 30 ml/h aus einem 5 l-Zwischenlagerungsbehälter
zugegeben, der mit einem Rührer ausgestattet war und
über dem Band angeordnet war. Die Initiatorlösung und die
Monomerlösung wurden gleichmäßig miteinander gemischt
und dem Band zugeführt, um die Photopolymerisation durch
15 Ultraviolettbestrahlung durchzuführen.

- Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, in-
nerhalb der die Polymerlösung mit ultravioletten Strahlen
auf dem sich bewegenden Band bestrahlt wurde, 30 min und
20 die Dicke der Schicht der zugeführten Monomerlösung be-
trug etwa 5 mm.

- Am anderen Ende des Bandes wurde 30 min nach Beginn der
Zuführung der Monomerlösung eine Folie aus dem gebildeten
25 Polymeren mit einer Dicke von 5 mm erhalten. Die gebil-
dete Polymerfolie konnte durch menschliche Kraft von der
Oberfläche des Bandes leicht abgezogen werden und es war
eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h möglich.
Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug 20°C.

- 30 Die von dem Ende des Bandes kontinuierlich abgenommene
Polymergelfolie wurde kontinuierlich in eine Brechvorrich-
tung eingeführt, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt
ist, mit einer Breite der ringförmigen Vorsprünge (Erhe-
35 bungen) und Rillen (Ausnehmungen) von 5 mm, einer Tiefe
der Rille von 15 mm und einer Höhe des Vorsprungs von
14 mm und einer drehbaren Schneidvorrichtung, die mit

- 1 einer Geschwindigkeit von 20 bis 100 UpM drehbar war.
Die Breite des Schlitzes zwischen der fixierten Schneide-
klinge 2 und der drehbaren Schneideklinge 1 betrug 0,5 mm.
Das Polymergel wurde durch Drehen der Schneidevorrich-
5 tung vom Walzen-Typ mit einer Oberflächengeschwindigkeit
von 100 mm/min und Einstellen der Anzahl der Drehungen
der drehbaren Schneidevorrichtung zerbrochen (zerkleinert).
Aus dem Auslaß der Brechvorrichtung wurden kontinuierlich
kubische Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 3 mm x
10 5 mm x 5 mm erhalten, ohne daß sie aneinander klebten.

Beispiel 5

- Eine wäßrige Lösung von 200 g Acrylamid, gelöst in 275 g
15 entmineralisiertem Wasser, wurde einer Entgasung und
Polymerisation auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1
unterworfen. Die Polymerisation begann etwa 10 min nach
dem Starten der Polymerisation und die Viskosität der
Lösung nahm allmählich zu. Die Lösung wies 15 min nach
20 dem Beginn der Polymerisation einen leicht fließfähigen
Zustand auf. Die Reaktionsmischung wurde etwa 2 h nach
Beginn der Polymerisation zu einem harten Gel. Die Dicke
des Gels betrug etwa 8 mm.

- 25 Das erhaltene Polymergel wurde auf die gleiche Weise wie
in Beispiel 1 zu kubischen Teilchen zerbrochen (zerklei-
nert), wobei diesmal jedoch die Tiefe X_3 des Eingriffs
12 mm betrug und die Oberflächengeschwindigkeit der sich
drehenden Schneidevorrichtung 10,5 cm/min betrug. Die
30 Größe der dabei erhaltenen kubischen Teilchen betrug
etwa 3 mm x 8 mm x 3 mm.

- Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann in eine
Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, wie sie in den
35 Fig. 6 bis 8 dargestellt ist, mit einem Sieb (Gitter)
14 mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 3 mm einge-
führt, in dem die Teilchen von der Eintrittsöffnung ent-
lang der Welle 15 nach unten fallen gelassen wurden,
während kalte Luft von etwa 15°C durch die vertikale

- 1 Schneidevorrichtung geleitet wurde. Die erhaltenen Teil-
- chen wurden mittels der Schneidevorrichtung vom vertika-
- len Typ mit einem Sieb (Gitter) 14 mit einem Durchmesser
- der Sieböffnung von 2 mm und danach mittels einer Schnei-
- 5 devorrichtung vom vertikalen Typ mit einem Sieb (Gitter)
- 14 mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 1 mm weiter
- pulverisiert, wobei Teilchen mit einer Größe von etwa
- 1 mm erhalten wurden.
- 10 Die Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 1 mm
- wurden etwa 25 min lang mittels Heißluft von 80°C ge-
- trocknet, wobei man ein trockenes Pulver mit einer ein-
- heitlichen Teilchengröße erhielt. Das Pulver hatte eine
- Grundviskosität (intrinsic viscosity) von 23 dl/g und
- 15 konnte eine wäßrige Lösung ergeben, die kein in Wasser
- unlösliches Material enthielt und als Ausflockungsmittel
- brauchbar war.

Vergleichsbeispiel 3

- 20 Die kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von
- 3 mm x 8 mm x 3 mm, wie sie in Beispiel 5 erhalten wor-
- den waren, wurden mittels Heißluft von 80°C getrocknet.
- Es dauerte etwa 60 min zur Herabsetzung des Wassergehaltes
- 25 auf weniger als 10 %.

- Die erhaltenen trockenen kubischen Teilchen wurden dann
- in einer Fitz-Mühle mit einem Sieb mit einem Durchmesser
- der Sieböffnung von etwa 1 mm pulverisiert. Es wurde ein
- 30 sehr feines Pulver gebildet (etwa 3,43 %), das ein Sieb
- mit einer Sieböffnung von 0,15 mm (100 mesh) passierte,
- und die Staubbildung war beträchtlich. Das erhaltene
- Pulver hatte eine Grundviskosität von 21,5 dl/g.

35 Beispiel 6

Das Verfahren des Beispiels 3 wurde wiederholt zur Her-

stellung von kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe

1 von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm.

Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei man Polymergelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt. Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Bandtyp bei 80°C getrocknet. Nach etwa 15 min erhielt man ein trockenes Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene trockene Pulver hatte eine Grundviskosität von 7,0 dl/g und war in Wasser vollständig löslich.

15

Beispiel 7

Die in Beispiel 6 erhaltenen kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von etwa 5 mm x 12 mm x 5 mm wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 ohne Pulverisieren getrocknet. Es waren etwa 40 min erforderlich zum Trocknen bis auf einen Wassergehalt von weniger als 10 %. Die erhaltenen trockenen Teilchen wiesen eine Grundviskosität von 6,8 dl/g auf.

25

Beispiel 8

Die Polymerisations- und Zerkleinerungsverfahren des Beispiels 4 wurden wiederholt zur Herstellung von kubischen Polymergelteilchen mit einer Größe von 3 mm x 5 mm x 5 mm.

Die erhaltenen kubischen Teilchen wurden dann mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei man Teilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm erhielt. Die erhaltenen Teilchen wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Band-Typ bei 80°C getrocknet.

- 1 Nach etwa 13 min erhielt man ein trockenes Pulver mit
einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene trockene Pulver enthielt kein in Wasser
5 unlösliches Material und wies eine Grundviskosität von
7,8 dl/g auf.

Beispiel 9

- 10 Die in Beispiel 8 erhaltenen kubischen Polymergelteil-
chen mit einer Größe von etwa 3 mm x 5 mm x 5 mm wurden
unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 8 getrock-
net ohne Pulverisierung mittels der Schneidevorrichtung
vom vertikalen Typ. Nach etwa 35 Minuten war der Wasser-
15 gehalt auf weniger als 10 % gesunken. Die erhaltenen
trockenen Teilchen hatten eine Grundviskosität von 7,5
dl/g.

Beispiel 10

- 20 Das Polymerisationsverfahren des Beispiels 3 wurde wieder-
holt, wobei diesmal Polyoxyethylen-distyrolierter-Phenyl-
äther (HLB 10) der wäßrigen Monomerlösung von N,N,N-Tri-
methylaminoethylmethacrylatchlorid in einer Menge von 0,1
25 %, bezogen auf das Monomere, zugesetzt wurde, und es
wurde ein bewegliches Band mit einem TFE/Ethylen-Copolymer-
Überzug auf seiner Oberfläche verwendet. Die Zeit, inner-
halb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich
bewegenden Band unterworfen wurde, betrug 120 min, und die
30 Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa
12 mm. Die bei der Polymerisation erforderliche Gesamtzeit
betrug 2 h.

- An einem Ende des sich bewegenden Bandes wurde 120 Minuten
35 nach Beginn der Zuführung der Monomerlösung ein folienar-
tiges Polymergel mit einer Dicke von etwa 12 mm erhalten.
Die gebildete Polymerfolie lag in einem solchen Zustand vor,

- 1 daß sie von der Bandoberfläche von Hand leicht abgezogen
werden konnte. Es wurde versucht, die Polymergelfolie
kontinuierlich von der Bandoberfläche abzuziehen, indem
man dafür sorgte, daß die Folie zwischen einem Paar Walzen-
5 schneidern 3 und 4, wie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt,
ergriffen wurde. Das kontinuierliche Abziehen war möglich.

Beispiel 11

- 10 Ein auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestelltes
folienartiges Gel wurde auf die gleiche Weise wie in
Beispiel 1 zerbrochen (zerkleinert), wobei diesmal jedoch
die Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ eine Breite des
Vorsprungs (Erhebung) und der Rille (Ausnehmung) von 4 mm,
15 eine Tiefe der Rille von 10 mm, eine Höhe des Vorsprungs
von 10 mm und eine Tiefe des Eingriffs von 7 mm hatte,
zur Herstellung von kubischen Teilchen mit einer Größe
von etwa 3 mm x 4 mm x 3 mm.
- 20 Die kubischen Teilchen wurden dann in drei Stufen mittels
der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ auf die gleiche
Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei diesmal eine
Aufschlammung von 20 g Natriumhydroxid-Flocken und 3 g
Natriumsulfit in 20 g Wasser allmählich der Schneidevor-
25 richtung vom vertikalen Typ in der ersten Pulverisierungs-
stufe zugegeben wurden. Die Summe der durchschnittlichen
Verweilzeiten der Teilchen in dem Raum C der in der ersten,
der zweiten und dritten Stufe verwendeten Schneidevorrich-
tungen betrug etwa 21 min. Das auf diese Weise pulverisier-
30 te Polymergel hatte eine einheitliche Teilchengröße von
etwa 1 mm.

Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße
von etwa 1 mm wurden mittels heißer Luft von 80°C getrock-
35 net. Nach 30 min wurde ein Pulver mit einem Wassergehalt
von weniger als 10 % und einer einheitlichen Teilchen-
größe erhalten. Das Pulver hatte eine Grundviskosität von

- 1 25 dl/g und etwa 20 Mol-% der Acrylamidkomponente in dem Polymeren waren hydrolysiert. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem Pulver betrug 0,038 %, während die zu pulverisierenden kubischen Polymergelteilchen etwa 1,8 %
5 des restlichen Acrylamids, bezogen auf das Feststoffmaterial, enthielten.

Das Pulver war in Wasser vollständig löslich und in einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein in Wasser
10 unlösliches Material zu erkennen.

Beispiel 12

- Es wurde die gleiche Polymerisationsvorrichtung wie in
15 Beispiel 4 verwendet. Etwa 40 l einer 40 %igen wäßrigen Lösung von Acrylamid, die mit einer 10 %igen wäßrigen Natriumhydroxidlösung auf pH 8 eingestellt und mit Stickstoffgas gründlich entgast worden war, wurden in einer konstanten Rate von 13,5 l/h einem Ende des sich bewege-
20 den Bandes aus rostfreiem Stahl mit einem auf Aluminium abgeschiedenen TFE/Ethylen-Copolymerüberzug zugeführt. Eine 5 %ige Methanollösung von Benzoinisopropyläther-Initiator wurde in einer Rate von 30 ml/h eingeführt, während sie mit der wäßrigen Monomerlösung gleichmäßig
25 gemischt wurde, zur Durchführung der Photopolymerisation durch ultraviolette Bestrahlung. Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung mit ultravioletten Strahlen auf dem sich bewegenden Band bestrahlt wurde, 30 min, und die Dicke der Schicht
30 der zugeführten Monomerlösung betrug etwa 5 mm. Es wurde ein folienartiges Polymergel einer Dicke von etwa 5 mm am anderen Ende des Bandes 30 min nach Beginn der Zuführung der Monomerlösung erhalten. Die gebildete Polymerfolie lag in einem Zustand vor, in dem sie leicht von
35 Hand von dem Band abgezogen werden konnte, und die kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 h war möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug etwa 20°C.

- 1 Das kontinuierlich am Ende des Bandes erhaltene Polymergel wurde mittels der Schneidevorrichtung vom Walzentyp in kubi-
- sche Stücke mit einer Größe von etwa 3 mm x 5 mm x 3 mm zerbrochen und dann mittels der Schneidevorrichtung vom
- 5 vertikalen Typ zu Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm auf die gleiche Weise wie in Beispiel 5 pulverisiert, wobei diesmal eine Aufschlammung (spezifisches Gewicht 1,51) von 2 kg Natriumhydroxidflocken und 0,27 kg Natriumsulfit in 2,27 kg reinem Wasser in die Schneidevorrichtung vom
- 10 vertikalen Typ in der ersten Stufe in einer Rate von 1,0 l/h eingeführt wurde. Die Summe der durchschnittlichen Verweilzeiten der Teilchen in dem Raum C der vertikalen Schneidevorrichtungen betrug etwa 30 min.
- 15 Die Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm wurden mittels eines Durchflußtrockners vom Bandtyp bei 80°C getrocknet. Nach etwa 20 min wurde ein Pulver mit einem Wassergehalt von weniger als 10 % erhalten. Das erhaltene Pulver hatte eine Grundviskosität von 24 dl/g,
- 20 einen Hydrolysegrad von etwa 20 Mol-%, einen Gehalt an restlichem Acrylamid von 0,047 %. In einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein unlösliches Material zu erkennen.

25 Beispiel 13

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 12 wurde ein Polymergel hergestellt, wobei diesmal eine 60 %ige wäßrige Lösung (spezifisches Gewicht 1,11), bestehend aus 20 kg einer

30 50 %igen wäßrigen Acrylamidlösung, 25 kg einer 80 %igen wäßrigen N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylatchloridlösung und 5 kg reinem Wasser, anstelle einer 40 %igen wäßrigen Acrylamidlösung verwendet wurde.

- 35 Die erhaltene Polymergelfolie mit einer Dicke von 5,0 mm wurde kontinuierlichen der Schneidevorrichtung vom Walzentyp, wie sie in den Fig. 1 bis 3 dargestellt ist, zugeführt,

1 um sie zu kubischen Teilchen mit einer Größe von etwa
3 mm x 5 mm x 3 mm zu zerbrechen (zu zerkleinern).
Die kubischen Gelteilchen wurden dann in eine Schneidevor-
richtung vom vertikalen Typ, wie sie in den Fig. 6 bis 8
5 dargestellt ist, die mit einem Sieb mit einem Durchmesser
der Sieböffnung von etwa 3 mm ausgestattet war, eingeführt,
während kalte Luft von etwa 15°C hindurchgeleitet wurde und
eine 30 %ige wäßrige Aufschlammung von Natriumhydrogen-
sulfid in einer Rate von 0,12 l/h eingeführt wurde. Die
10 erhaltenen Teilchen wurden mittels der vertikalen Schnei-
devorrichtung mit einem Sieb mit einem Durchmesser der
Sieböffnung von etwa 2 mm und mit einer vertikalen Schnei-
devorrichtung mit einem Sieb mit einem Durchmesser der
Sieböffnung von etwa 1 mm in der genannten Reihenfolge
15 pulverisiert. Die Summe der durchschnittlichen Verweilzei-
ten der Teilchen in dem Raum C der Schneidevorrichtung
betrug etwa 30 min.

Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße
20 von etwa 1 mm wurden bei 80°C mittels eines Heißluft-
trockners getrocknet. Nach 20 min erhielt man ein Pulver
mit einem Wassergehalt von weniger als 10 %.

Das erhaltene Pulver hatte eine Grundviskosität von 8,5
25 dl/g und einen Gehalt an restlichem Acrylamid von 0,065 %.
Der Gehalt an N,N,N-Trimethylaminoethylmethacrylat-
chlorid-Einheiten in dem Polymeren betrug 40 Mol-%. In
einer 0,1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers war kein in
Wasser unlösliches Material zu erkennen.

30 Beispiel 14

In 500 g entmineralisiertem Wasser wurden 400 g Acryl-
amid gelöst und in der dabei erhaltenen wäßrigen Monomer-
35 lösung wurden 20 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von
Kaliumpersulfat, 5 g einer 1 %igen wäßrigen Lösung von
Natriumhydrogensulfid und 1 g Natriumdioctylsulfosuccinat

- 1 gelöst. Die Gesamtmenge der wäßrigen Lösung wurde dann mit entmineralisiertem Wasser auf 1000 g eingestellt. Die wäßrige Lösung wurde in ein Entgasungsgefäß eingeführt und durch die Lösung wurde Stickstoffgas geleitet, um den
- 5 gelösten Sauerstoff daraus zu entfernen. Die Polymerisation wurde in einem kastenförmigen Polymerisationsgefäß aus rostfreiem Stahl mit einer Länge von 100 mm, einer Breite von 100 mm und eine Höhe von 150 mm bei einer Atmosphärentemperatur von 30°C 3 h lang durchgeführt.
- 10 Das erhaltene Polymere lag in Form eines hochelastischen Gels vor. Die Masse des Polymergels wurde zu Teilchen mit einer Teilchengröße von etwa 5 mm mittels eines elektrischen Fleischwolfes gemahlen. Die groben Teilchen wurden
- 15 dann in drei Stufen mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ, wie sie in den Fig. 6 bis 8 dargestellt ist, pulverisiert. In der ersten Stufe wurde ein Sieb 14 mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 3 mm verwendet und die Gelteilchen wurden in die Schneidevorrichtung
- 20 vom vertikalen Typ zusammen mit 55 g Natriumhydroxidteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 1 mm eingeführt. Die Gesamtkontaktzeit der Gelteilchen und des Natriumhydroxids betrug 15 min. In der zweiten und in der dritten Stufe wurde ein Sieb mit einem Durchmesser der
- 25 Sieböffnung von 1,5 mm bzw. ein Sieb mit einem Durchmesser der Sieböffnung von 0,8 mm verwendet. Die schließlich erhaltenen Polymergelteilchen wiesen eine durchschnittliche Teilchengröße von etwa 0,8 mm auf.
- 30 Die auf diese Weise erhaltenen Teilchen wurden etwa 30 min lang in einem Schaufelrührer mit der in den Fig. 10 und 11 dargestellten Struktur gemischt und dann bei 80°C mittels eines Heißlufttrockners getrocknet, wobei man ein Pulver mit einem Wassergehalt von 8,3 % erhielt.
- 35 Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Hydrolysegrad von etwa 25 Mol-% und eine Grundviskosität

- 1 von 23 dl/g in 1 N NaCl auf. Es war in Wasser vollständig löslich und es war kein in Wasser unlösliches Material zu erkennen. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem Polymerpulver betrug 0,18 %.

5

Beispiel 15

- Das Verfahren des Beispiels 14 wurde wiederholt, wobei diesmal 5 g Natriumsulfitpulver mit Natriumhydroxidteil-
- 10 chen versetzt wurden. Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Wassergehalt von 8,0 %, einen Hydrolysegrad von etwa 22 Mol-% und eine Grundviskosität von 22,5 dl/g in 1 N NaCl auf. Das pulverförmige Polymere war in Wasser vollständig löslich und es wurde kein
- 15 in Wasser unlösliches Material festgestellt. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem pulverförmigen Polymeren betrug 0,03 %.

Beispiel 16

20

- Das Verfahren des Beispiels 12 wurde wiederholt, wobei diesmal eine Aufschlammung (spezifisches Gewicht 1,55) von 4 g Natriumhydroxidflocken, 0,3 kg Natriumsulfit in 4,3 kg reinem Wasser der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ in der ersten Pulverisierungsstufe in einer Rate
- 25 von 1,85 l/h zugesetzt wurde.

- Die erhaltenen Polymergelteilchen mit einer Teilchengröße von etwa 1 mm, die Natriumhydroxid und Natriumsulfit
- 30 enthielten, wurden bei 50°C unter Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe in einem Schaufelrührer mit der in den Fig. 10 und 11 dargestellten Struktur, der mit einem TFE/Ethylen-Copolymerfilm mit einer Aluminiumabscheidungsschicht auf der rückwärtigen Oberfläche
- 35 überzogen war, gemischt. Die durchschnittliche Verweilzeit in dem Rührer betrug etwa 30 min. Die Teilchen wurden dann etwa 30 min lang mittels eines Durchflußtrock-

08.11.55

-48- 54.

3539385

1 ners vom Band-Typ bei 80°C getrocknet.

Das erhaltene pulverförmige Polyacrylamid wies einen Wassergehalt von 8,5 %, eine Grundviskosität von 25,5 dl/g
5 in 1 N NaCl und einen Hydrolysegrad von etwa 45 Mol-% auf. Der Gehalt an restlichem Acrylamid in dem Pulver betrug 0,024 %. In einer 1 %igen wäßrigen Lösung des Pulvers wurde kein in Wasser unlösliches Material festgestellt.

10

Zusätzlich zu den in den obigen Beispielen genannten Komponenten können erfindungsgemäß auch andere Komponenten, wie sie in der Beschreibung angegeben worden sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten werden.
15

20

25

30

35

FIG. 1

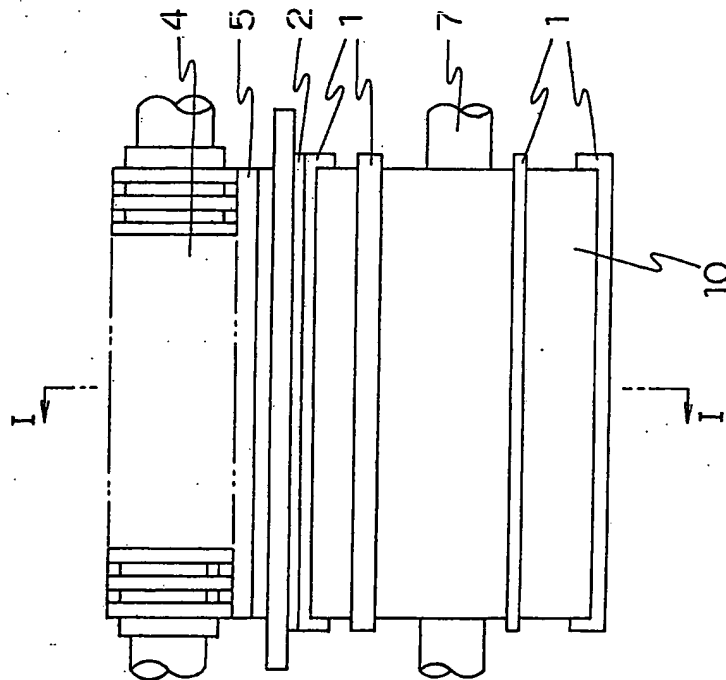
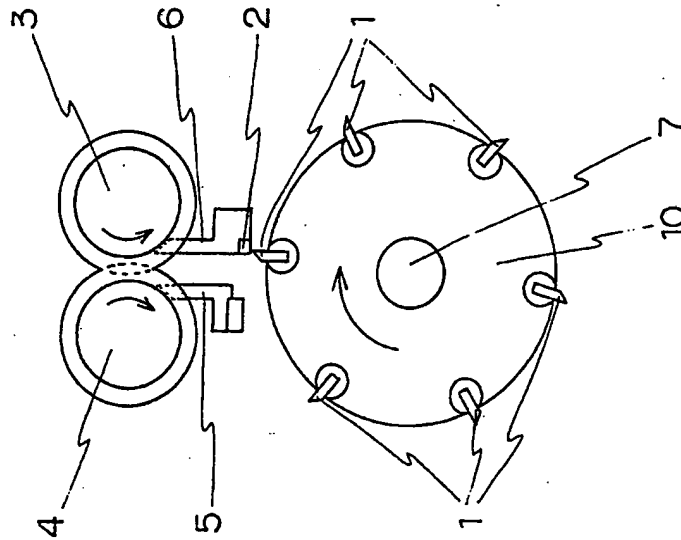


FIG. 2



- 59 -

Nummer:	35 39 385
Int. Cl.4:	B 29 B 11/02
Anmeldetag:	6. November 1985
Offenlegungstag:	15. Mai 1986

09.11.03

-55-

3539385

FIG. 3

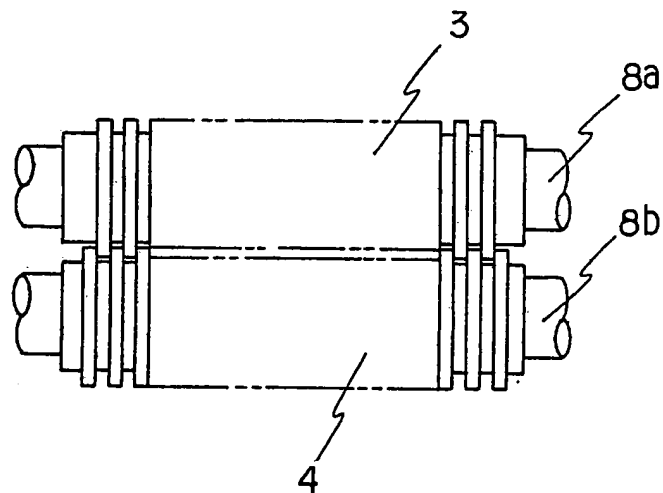


FIG. 4

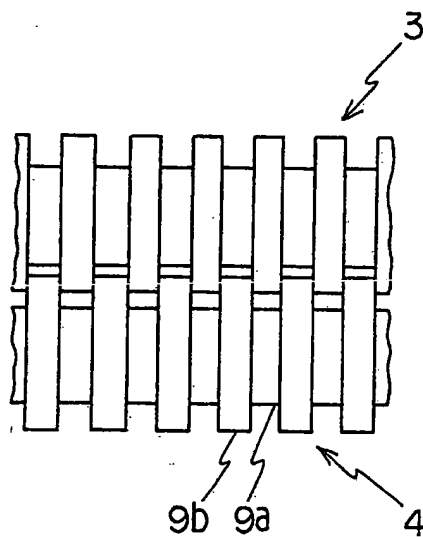


FIG. 5

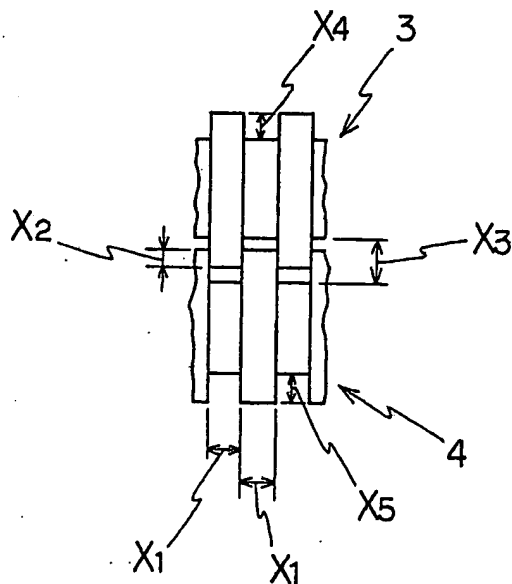


FIG. 6

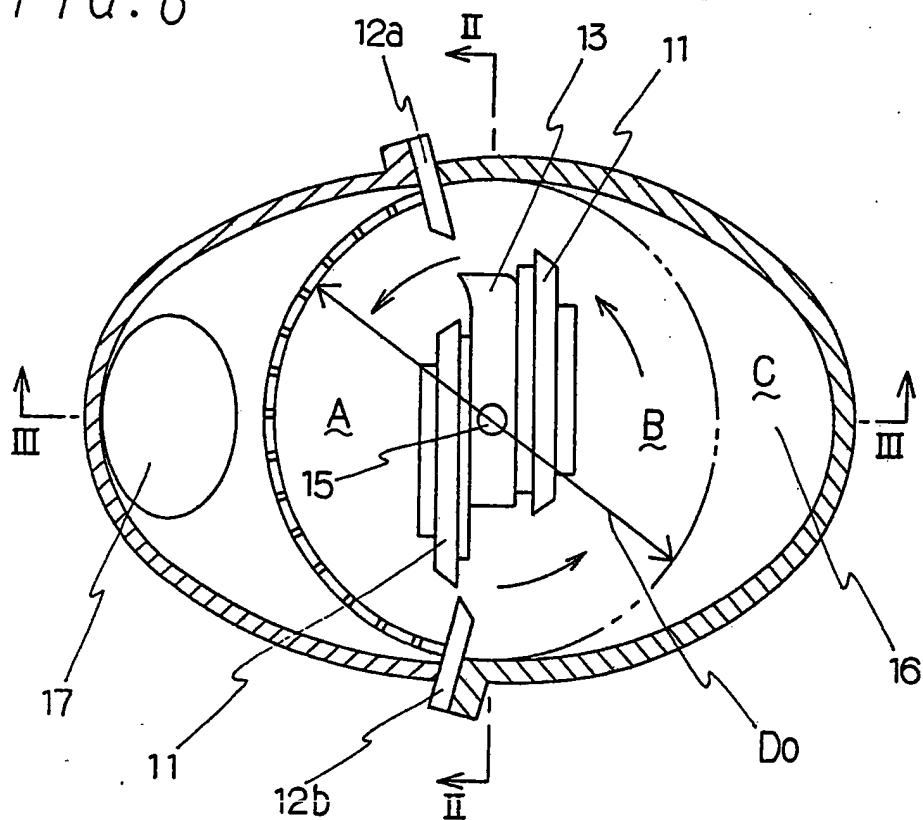


FIG. 7

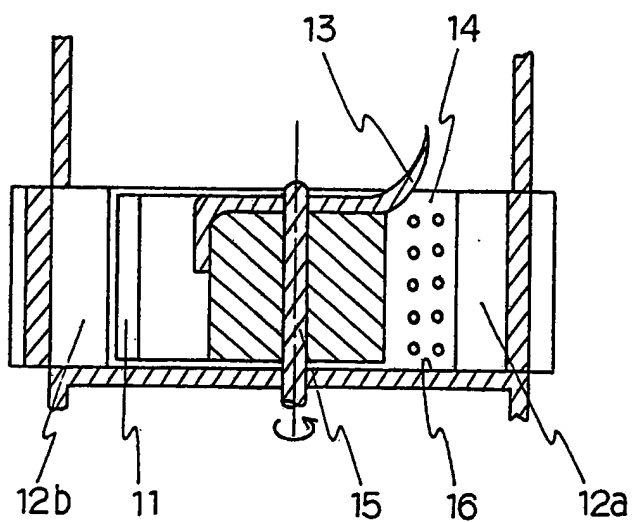


FIG. 8

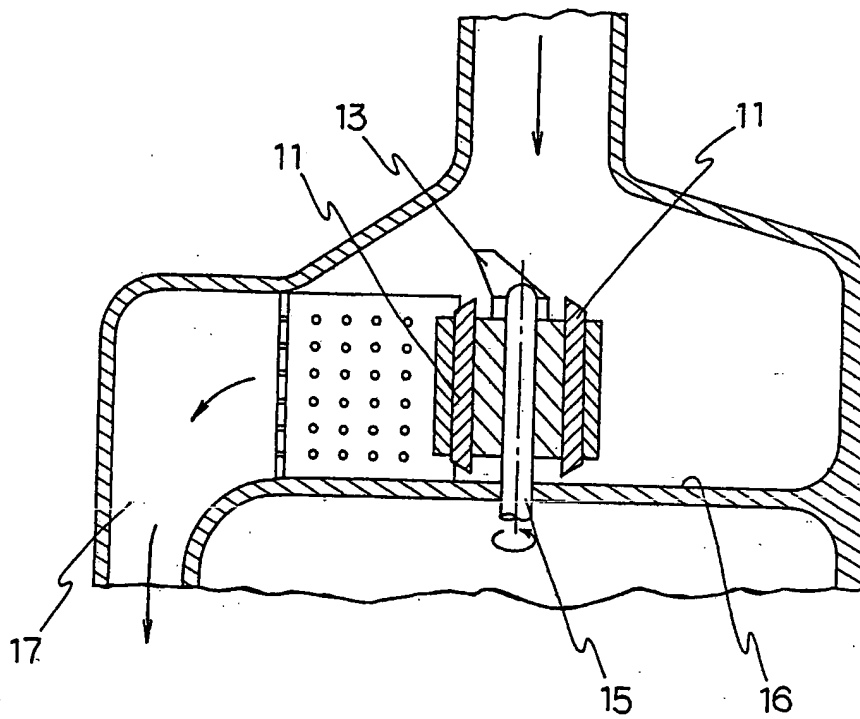


FIG. 9

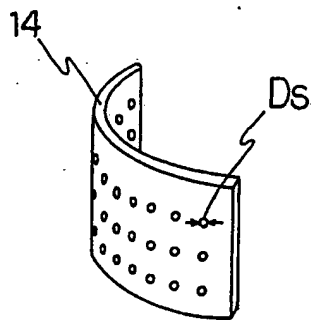


FIG. 10

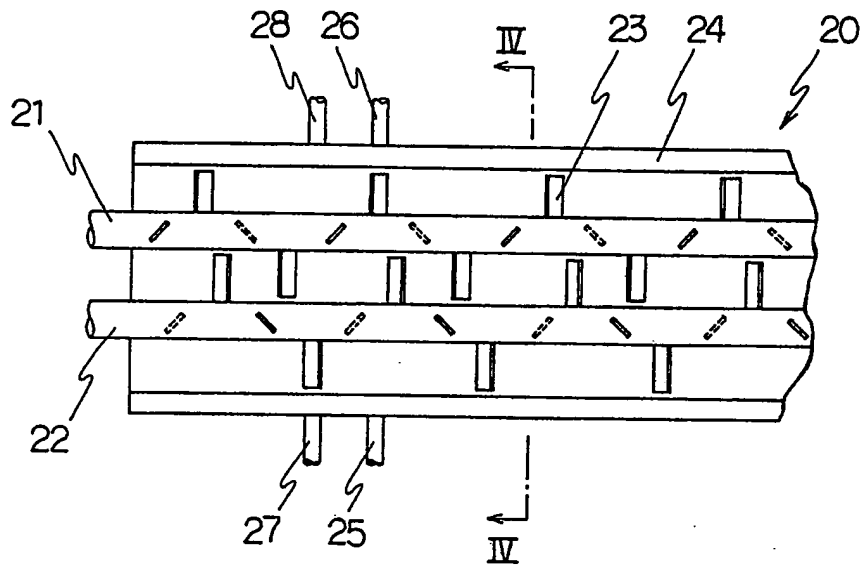


FIG. 11

